А. Гордон, Р. Форд

СПУТНИК ХИМИКА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕТОДИКИ, БИБЛИОГРАФИЯ

Перевод с английского
канд. хим. наук Е. Л. РОЗЕНБЕРГА
и канд. хим. наук С. И. КОППЕЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1976

СПУТНИК ХИМИКА

СПУТНИК ХИМИКА

УДК 54(031)

Авторам справочника удалось решить сложную задачу — собрать в одной книге разнообразный справочный материал. Это фактические данные из области физической химии, сведения о физических методах исследования, применяемых в химии, а также практические указания, относящиеся к технике эксперимента и методам математической обработки опытных данных.

Справочник состоит из 9 основных глав: 1) свойства молекулярных систем; 2) свойства атомов и связей; 3) кинетика и термодинамика; 4) спектроскопия; 5) фотохимия; 6) хроматография; 7) экспериментальная техника; 8) математическая информация, в том числе сведения о Международной системе единиц (СИ) и о переводе единиц из одной системы в другие; 9) информация о справочниках общего и специального характера.

Полезное и удобное справочное пособие для химиков всех специальностей, преподавателей, аспирантов и студентов.

Редакция литературы по химии

Г $\frac{20501-107}{041(01)-76}$ 107-76

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга Гордона и Форда «Спутник химика» представляет собой довольно необычное справочное пособие, что в какой-то степени отражает подзаголовок книги — «Физико-химические свойства, методики, библиография». Ее авторы поставили перед собой сложную задачу — собрать «в одной обложке» разнообразный и разнохарактерный фактический материал, который более всего необходим химику — исследователю, преподавателю или студенту — в его повседневной практической работе, но который обычно разбросан по многим источникам, слишком громоздким, чтобы постоянно держать их под рукой, или же слишком малоизвестным и даже не всегда доступным. В основном речь идет о справочных данных из области физической химии, сведениях о физических методах исследования, применяемых в химии, о практических указаниях, относящихся к технике эксперимента, а также о методах математической обработки численных данных.

Разумеется, и помимо книги Гордона и Форда советские и зарубежные химики располагают многочисленными справочниками и энциклопедическими пособиями. Из справочной химической литературы общего характера, имеющейся на русском языке, достаточно упомянуть многотомный, периодически переиздающийся «Справочник химика» под ред. Б. П. Никольского («Химия», Ленинград, 1971), пятитомную «Краткую химическую энциклопедию» под ред. И. Л. Кнунянца («Советская энциклопедия», Москва, 1967), «Краткий справочник химика» В. И. Перельмана («Химия», Москва — Ленинград, 1964), «Краткий справочник по химии» И. Т. Гороновского и др. («Наукова думка», Киев, 1974); кроме того, имеется множество справочных изданий, посвященных специальным разделам химии. Однако проблема как раз и заключается в том, что подобных пособий слишком много, и быстро найти нужную информацию становится все труднее и труднее. Вот почему книга Гордона и Форда, в которой содержится много химических данных первостепенной важности, может стать удобным справочником настольного типа.

Заметим также, что в имеющихся советских и зарубежных справочных изданиях еще недостаточно полно отражены сведения из бурно развивающейся области физических методов исследования строения и свойств молекул, и в этом отношении «Спутник химика» удачно восполняет образовавшийся пробел.

Следует, кроме того, отметить, что этот справочник основан на наиболее современных данных, опубликованных в литературе.

Книга Гордона и Форда состоит из девяти глав. В первой главе («Свойства молекулярных систем») собраны основные физико-химические свойства наиболее употребительных в лабораторной практике растворителей и других жидкостей (с указанием принятых в США стандартов чистоты), а также газов, расплавов солей, жидких кристаллов, кислот и оснований (в том числе температуры плавления и кипения, дипольные моменты, показатели преломления, вязкость и другие константы, параметры кислотно-основных равновесий и т. д.), сведения

о прототропной таутомерии, рассмотрены теории кислот и оснований и различные функции кислотности. Во второй главе («Свойства атомов и связей») приведены важнейшие свойства химических элементов и их изотопов, длины связей, вандерваальсовы радиусы атомов, углы между связями, энергии разрыва связей, силовые постоянные, барьеры инверсии и внутреннего вращения, дипольные моменты связей и различных функциональных групп; обсуждается понятие ароматичности. Глава «Кинетика и термодинамика» содержит сведения и определения, касающиеся параметров активации и кинетики типичных реакций замещения, сольволиза и присоединения, мономолекулярного элиминирования и разложения в газовой фазе, мономолекулярных перегруппировок и изомеризации, а также окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. В ней приведены краткие данные о кинетических изотопных эффектах, главным образом водорода. В эту главу включены также основные уравнения принципа линейности свободных энергий и для многих реакций и заместителей приведены соответствующие константы (Гаммета, Тафта, Брауна и т. п.).

В четвертой главе («Спектроскопия») собраны разнообразные данные по основным видам спектроскопических исследований химических соединений. Приведены подробные сведения по колебательным и электронным спектрам большого круга соединений и функциональных групп, по оптической активности и оптическому вращению, по масс-спектрометрии, а также различным магниторезонансным методам спектроскопии — ЯМР, ЭПР и ЯКР. (К сожалению, в книге совершенно не нашли отражения бурно развивающиеся в последнее десятилетие фотоэлектронная и рентгеноэлектронная, а также рентгеновская спектроскопия, хотя именно эти методы сейчас дают очень ценную информацию о структуре и электронных свойствах молекул.) Особое внимание в этой главе обращено на специальные растворители и другие материалы, используемые при различных спектроскопических измерениях.

В главе «Фотохимия» обсуждается природа различных фотохимических процессов, приводятся данные о свойствах ряда сенсибилизаторов и тушителей, источниках света, фильтрах и другом оборудовании (в том числе о лазерах), используемом для проведения фотохимических реакций. В шестой главе («Хроматография») подробно описаны основные виды хроматографии и указаны важнейшие адсорбенты, растворители, газы-носители, типы неподвижных фаз и свойства детекторов. В главе «Экспериментальная техника» перечислены свойства основных материалов, используемых в лабораторной практике, указаны составы растворов для мытья химической посуды, даны советы по очистке растворителей, по обнаружению в растворах перекисей и их удалению; приведены химические методы определения некоторых газов и способы получения сухих газов; перечислены распространенные растворители для кристаллизации и экстракции из водных растворов, а также высушивающие агенты и составы бань для нагревания и охлаждения; указаны способы определения молекулярных весов. В конце главы приведены некоторые сведения, необходимые для безопасной работы с наиболе распространенными химическими веществами (данные о воспламеняемости, токсичности, взрывоопасности и т. п., средства для тушения, методы хранения).

Восьмая глава («Математические сведения и численные данные») содержит сведения о Международной системе единиц (СИ) и о переводе единиц из одной системы в другие. В ней перечислены также важнейшие группы симметрии молекул и приведены таблицы характеров неприводимых представлений этих групп. Кроме того, изложена современная методика статистической обработки численных экспериментал-

ных данных и приведена (на языке ФОРТРАН-IV) программа для проведения такой обработки на ЭВМ по методу наименьших квадратов.

Наконец, в девятой главе дана информация о справочниках общего и специального характера.

Для того чтобы собрать в одной книге сравнительно небольшого объема столь обширную и разностороннюю информацию, авторы широко использовали отсылки к специальной литературе. Каждый раздел содержит лишь самые краткие и необходимые определения обсуждаемых понятий и сведения о методике измерения конкретных величин (и единицах их выражения), для более же подробного ознакомления с состоянием вопроса авторы отсылают читателя к другим пособиям. Все табличные данные также, как правило, сопровождаются указанием источников их получения и литературы, где можно найти дополнительные сведения. Кроме того, каждая глава и отдельные тематические разделы содержат обширную библиографию с перечислением монографий, справочников, обзоров, основных научных публикаций в периодической литературе, а иногда также с указанием проспектов фирм-изготовителей оборудования, материалов и реактивов.

Все собранные в книге сведения можно подразделить на два типа: 1) данные о свойствах химических соединений и о методах их исследований и 2) сведения о технике эксперимента, о применяемом в лабораторной практике США оборудовании, реактивах и материалах (в том числе о соответствующих стандартах), а также об их поставщиках. Совершенно очевидно, что сведения первого типа имеют «абсолютный» характер и потому представляют бесспорный интерес для химиков всех стран, в то время как ряд сведений второго типа имеет, если можно так выразиться, «узко национальный» характер, так как они ориентированы в основном на американского читателя и соответствуют принятым в США стандартам и существующим там связям между промышленностью и наукой. Естественно, что многие сведения о фирмах-изготовителях и поставщиках оборудования и реактивов, необходимые американским химикам, не представляют интереса для советского читателя и поэтому почти полностью опущены при переводе оригинала на русский язык. Однако приведенные в оригинале стандарты чистоты реактивов, а также фирменные названия и характеристики некоторых выпускаемых промышленностью США материалов, которые получили широкое распространение в хроматографии и спектроскопии, мы сохранили в русском издании книги. Это поможет советским читателям, работающим с зарубежной периодической литературой, лучше разобраться в тонкостях лабораторной практики американских химиков.

Таким образом, для советского читателя книга Гордона и Форда может сыграть не только роль современного физико-химического справочника, характеризующегося широким охватом научных и практических сведений, систематическим изложением труднодоступных и обычно разрозненных справочных данных, большим объемом фактического материала и обширной библиографией, но и роль пособия для ознакомления с лабораторной техникой, стандартами и характеристиками реактивов и материалов, применяемых в США.

Все сказанное дает основание надеяться, что «Спутник химика» окажется полезной настольной книгой для наших научных работников и химиков, работающих в промышленности, а также для преподавателей, аспирантов и студентов. В заключение отметим, что гл. 1, 3, 6, 7 переведены С. И. Коппель, гл. 2, 4, 5, 8 и 9 — Е. Л. Розенбергом.

Е. Розенберг

С. Коппель

СПУТНИК ХИМИКА

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ

Ни один химик не в состоянии удержать в памяти или самостоятельно собрать в небольшом индивидуальном каталоге всю информацию, которая необходима ему в повседневной работе. Конечно, существует множество руководств, монографий, справочников, компилятивных сводок фактических данных и тому подобных источников, где можно найти ответы на различные специальные вопросы. Тем не менее, мы знаем по своему опыту, что готовясь к лекции, решая какую-либо задачу или работая в лаборатории, мы испытываем постоянную и нередко безотлагательную потребность в определенной информации, которая, по-видимому, должна существовать в каких-то источниках, но которую на деле не легко разыскать. Помимо часто возникающей потребности в физико-химических данных, непрерывно приходится искать ответ на разные практические вопросы — «как это сделать?», «что представляет собой то или иное вещество?», «какой метод исследования применить в данном случае и чего можно ожидать от него?» и т. д. Оказывается, нужно располагать поистине бесконечными сведениями о повседневно необходимых фактических и численных данных, которые невозможно найти в каком-либо одном источнике, а нередко не удается разыскать вообще.

Эта книга преследует цель дать в удобной для использования форме как можно больше полезной информации подобного рода. Мы опросили многих химиков — профессионалов и студентов — и, выяснив круг их наиболее актуальных потребностей в справочных данных, включили в книгу тот материал, который, по нашему мнению, чаще всего необходим химикам всех специальностей. При этом мы охватили почти все проблемы, упоминаемые в анкете Американского химического общества за 1965 г., где среди прочего был задан и такой вопрос: «Какие физические, химические и механические данные о веществах и химических системах Вы чаще всего разыскиваете в литературе?» [*Wiseman H. M.*, J. Chem. Doc., **7**, 9 (1967)].

Во всех случаях мы постарались использовать наиболее надежные и современные из известных нам данных. В книгу не включены сведения о технике и методах химического синтеза; эта широкая, самостоятельная область является предметом обсуждения во многих других книгах. Выбор и характер изложения материала отражает отчасти наши собственные интересы, связанные с исследованиями в области органической химии. Однако бо́льшая часть помещенных здесь сведений применима почти ко всем разделам химии; кроме того, в книге имеется материал, представляющий специальный интерес для физико-химиков, неоргаников и биохимиков. Предметом обсуждения в книге являются свойства атомов и молекул, спектроскопия, фотохимия, хроматография, кинетика и термодинамика, различные вопросы техники эксперимента, некоторые сведения из математики и методы обработки численных данных, а также множество трудно классифицируемых, но часто необходимых сведений. Помимо этих основных данных, в книге можно найти важные указания, определения и другие вопросы, связанные

с современным состоянием и «тонкостями» различных методик. Мы попытались включить в нее как можно больше полезной информации того сорта, которую нередко записывают на листках бумаги, вывешиваемых на стене в лаборатории или рабочей комнате, либо собирают в индивидуальных картотеках. Вот почему многие разделы книги имеют характер кратких обзоров, освещающих лишь самую суть проблемы и содержащих ссылки на соответствующую наиболее современную литературу. Мы надеемся, что «Спутник химика» в какой-то степени сыграет роль энциклопедического словаря практических химических сведений.

Повсюду, где было возможно, мы старались применять стандартную химическую номенклатуру (утвержденную Международным союзом теоретической и прикладной химии, IUPAC), но в интересах простоты и сохранения традиций там, где это было целесообразно, мы использовали общепринятые названия. В книге помещены определения принятой недавно Международной системы единиц (СИ), приведены значения различных единиц и указаны рекомендации к их использованию. Правда, для указания давлений была выбрана единица «мм рт. ст.», хотя сейчас все большее распространение получает эквивалентная единица «торр». Однако другие рекомендации IUPAC были приняты во внимание. Согласно таким рекомендациям, например, микрон (1 мк $= 10^{-6}$ м) следует называть микрометром (мкм). Эта единица применяется для указания длин волн в инфракрасной спектроскопии. Другим примером является еще одна упраздненная единица длины — миллимикрон (ммк), использовавшаяся ранее для измерения длин волн в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах; в настоящее время принятой для этой цели эквивалентной единицей длины является нанометр (нм).

Несмотря на то что книга специально разделена на тематически обособленные главы и разделы, в ней повсюду встречаются перекрестные отсылки. Например, в разделе «Свойства растворителей и некоторых жидкостей» каждому растворителю присвоен порядковый номер, и когда в других разделах упоминается какой-либо растворитель, там всегда приводится его номер, что позволяет найти подробные сведения о его свойствах в соответствующей таблице.

Рассматривая многие таблицы, читатель обнаружит, что некоторые места в них не заполнены; это объясняется тем, что либо авторам не удалось отыскать соответствующие данные в литературе, либо некоторые данные не обладали достаточной (по мнению авторов) надежностью.

Мы надеемся, что наша книга сможет стать повседневным пособием в работе всех химиков и особенно молодых специалистов и студентов.

Арнольд Дж. Гордон

Ричард А. Форд

I. СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

I. СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ И НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Подробные сведения об органических растворителях приведены в монографии [1]. Некоторые указанные здесь данные выбраны из этой монографии.

Промышленность выпускает растворители различной степени чистоты; ниже перечислены степени чистоты растворителей по стандартам США:

ACS Reagent Grade. Соответствует стандартам, установленным на реактивы Американским химическим обществом (ACS, Washington, D. C., 1960).

USP Grade и *NF Grade.* Соответствуют стандартам, установленным U. S. Pharmacopoeia (USP) или National Formulary (NF) для реагентов сверхвысокой чистоты, используемых для производства лекарственных препаратов в фармакологии.

Research Grade. Растворители высокой чистоты; степень чистоты соответствует стандартам [2].

Spectrophotometric Grade. Растворители, спектрально «чистые» в ультрафиолетовой, видимой, ближней и средней инфракрасной областях. Более подробно см. стр. 183.

Gas Chromatographic Grade. Растворители однородны по данным высокочувствительной газожидкостной хроматографии.

Electronic Grade. Растворители указанной степени чистоты содержат крайне малые количества примесей металлов и обладают очень низкой удельной электропроводностью; используются в производстве полупроводников и в электронной промышленности.

Pesticide Grade. Известны также как растворители «Nanograde». Используются для анализа остатков пестицидов; степень чистоты соответствует стандартам ACS Reagent Grade; содержат менее 10^{-9} г/л хлорированных пестицидов или подобных примесей.

Nonaqueous Titration Solvent Grade. Используются для высокоточного титрования; отличаются очень низким содержанием воды и веществ кислотного или основного характера.

Обычные методы очистки многих часто используемых растворителей обсуждаются в разд. III гл. 7.

Ниже приведены таблица основных констант и свойств ряда растворителей (табл. 1), жидкостей, а также указатели к этой таблице: алфавитный указатель, указатели температур плавления и кипения, диэлектрических проницаемостей и азеотропных смесей; указатель азеотропных смесей позволяет определить, образует ли данный растворитель двойные азеотропы (см. также разд. II). Кроме того, приведены: таблицы давления паров некоторых наиболее часто применяемых растворителей (см. также разд. III); торговые и химические названия,

№ п/п	Соединение	Мол. вес	Т. кип.	Т. пл.
1	$AsBr_3$ (трехбромистый мышьяк)	314,65	220	35
2	$AsCl_3$ (треххлористый мышьяк)	181,28	130	—13
3	AsF_3 (трехфтористый мышьяк)	131,92	63	—6
4	Br_2 (бром)	159,81	59	—7
5	Br_3P (трехбромистый фосфор)	270,70	173	—40
6	CCl_3F (трихлорфторметан)	70,01	24	—111
7	CCl_4 (четыреххлористый углерод)	153,82	76,5	—23
8	CClFHBr (бромхлорфторметан)	147,38	36	—115
9	CCl_2HBr (бромдихлорметан)	163,83	90	—57
10	$CClHBr_2$ (дибромхлорметан)	208,29	119 (748)	
11	$CHBr_3$ (бромоформ)	252,75	150	8,3
12	CCl_3H (хлороформ *Z*)	119,38	61,7	—63,5
13	CHN (цианистоводородная кислота)	27,03	26	—14
14	$CClH_2Br$ (бромхлорметан)	129,39	68,1	—86
15	CH_2Br_2 (дибромметан)	173,85	97	—52,6
16	CCl_2H_2 (дихлорметан *Z*)	84,93	40	—95,1
17	CH_2O (формальдегид)	30,03	—21	—92
18	CH_2O_2 (муравьиная кислота)	46,03	101	8,4
19	CH_3Br (бромметан)	94,94	3,6	—94
20	CH_3I (иодметан)	141,94	42,4	—66,4
21	CH_3NO (формамид *Z*)	45,04	193	2,6
22	CH_3NO_2 (нитрометан)	61,04	101	—28,5
23	CH_4O (метанол *Z*)	32,04	64,5	—97,5
24	CH_5N (метиламин)	31,06	—6,3	—93,5
25	CS_2 (сероуглерод)	76,14	46,2	—111,5
26	$C_2Cl_2O_2$ (оксалилхлорид)	126,93	63	—16
27	C_2Cl_4 (тетрахлорэтилен)	165,83	121	—19
28	C_2Cl_3H (трихлорэтилен)	131,39	87	—73
29	$C_2Cl_3HO_2$ (трихлоруксусная кислота)	163,39	198	58 (α)
30	$C_2F_3HO_2$ (трифторуксусная кислота)	114,02	72,4	—15
31	$C_2Cl_4H_2$ (1,1,2,2-тетрахлорэтан)	167,85	146	—36
32	$C_2H_2O_2$ (глиоксаль)	58,04	50,4	15
33	C_2H_3Br (бромэтилен)	106,96	15,8	—140
34	C_2H_3OBr (ацетилбромид)	122,96	76	—96
35	C_2ClH_3 (хлорэтилен)	62,50	—13,4	—154
36	C_2ClH_3O (ацетилхлорид)	78,50	51	—112
37	$C_2Cl_3H_3$ (1,1,1-трихлорэтан)	133,41	74,1	—30
38	$C_2Cl_3H_3$ (1,1,2-трихлорэтан)	133,41	113,8	—36
39	$C_2F_3H_3O$ (2,2,2-трифторэтанол)	100,04	73,5	
40	C_2H_3N (ацетонитрил *Z*)	41,05	81,6	—45,7
41	$C_2H_4Br_2$ (1,2-дибромэтан)	187,87	131	9,8
42	$C_2Cl_2H_4$ (1,1-дихлорэтан)	98,96	57,3	—97
43	$C_2Cl_2H_4$ (1,2-дихлорэтан)	98,96	83,5	—35
44	$C_2H_4I_2$ (1,2-дииодэтан)	281,86	200	83
45	C_2H_4O (ацетальдегид)	44,05	20,8	—121
46	C_2H_4O (окись этилена)	44,05	13,5 (746)	—111
47	$C_2H_4O_2$ (уксусная кислота *Z*)	60,05	118	16,6
48	C_2H_5Br (бромэтан)	106,97	38	—119
49	C_2ClH_5 (хлорэтан)	64,52	13,1	—139
50	C_2ClH_5O (2-хлорэтанол)	80,52	128	—68

Таблица 1

S	ρ	n_D	ε	μ	10^3 η	№ п/п
разл.	3,33 (50)		8,8 (35)		54,1 (35)	1
разл.	2,16	1,621 (14)	12,6 (17)	1,59	12,25 (20)	2
разл.	2,67 (0)		5,7 (<—6)	2,59		3
т. р.	3,12	1,661	3,1 (20)	0		4
разл.	2,85 (15)	1,697 (27)	3,9 (20)	1,7 (Д)		5
н. р.	1,46 (30)		2,28 (29)	0,45		6
н. р.	1,59	1,4601	2,23	0	9,69 (20)	7
н. р.	1,98 (0)	1,4144 (25)				8
н. р.	1,98	1,4964				9
н. р.	2,45	1,5482				10
т. р.	2,89	1,5976	4,39 (20)	0,99	21,5 (15)	11
н. р.	1,48	1,4459	4,70	1,87	5,42	12
∞	0,7 (22)	1,2675 (10)	114	2,98	2,0 (20)	13
н. р.	1,934	1,4838				14
т. р.	2,50	1,5420	6,7 (40)	1,43		15
н. р.	1,33	1,4242	8,9	1,60	3,9 (30)	16
л. р.	0,82 (—20)			2,33		17
∞	1,220	1,3714	58 (16)	1,41	19,66	18
н. р.	1,68	1,4218	9,82 (0)	1,81	3,79	19
н. р.	2,28	1,5380	7	1,62	5,18 (15)	20
∞	1,129 (25)	1,44754	110	3,7	33,0	21
т. р.	1,137	1,3817	38,6	3,46	6,08	22
∞	0,791	1,3288	32,6	1,70	5,45	23
л. р.	0,66		9,4	1,31		24
н. р.	1,263	1,6310	2,64	0	3,76 (20)	25
разл.	1,478	1,4316	3,47	0,93 (Б)		26
н. р.	1,623	1,5053	2,5	0	9,32 (15)	27
н. р.	1,464	1,4773	3,4 (16)	0,77 (*l*)	5,32	28
л. р.	1,6	1,4603 (61)	4,6 (60)			29
т. р.	1,54 (0)		39 (20)	2,28	5,78	30
н. р.	1,595	1,4940	8,2 (20)	1,32	18,4 (15)	31
∞	1,14	1,3826				32
н. р.	1,49 (*l*)	1,4410		1,42		33
разл.	1,66 (16)	1,4538 (16)	16,2 (20)			34
н. р.	0,91	1,3700		1,45		35
разл.	1,105	1,3898	15	2,72		36
н. р.	1,339	1,4379	7,5 (20)	1,78		37
н. р.	1,44	1,4714		1,25 (< 70)		38
т. р.	1,384 (25)	< 1,3	26,5			39
∞	0,777 (25)	1,3441	36,2	3,92	3,45	40
т. р.	2,18	1,5387	4,78	1,01 (35)	18,8 (15)	41
н. р.	1,176	1,4164	10 (18)	2,06	5,05	42
н. р.	1,235	1,4448	10,4	1,44 (35)	8,0 (20)	43
н. р.	3,325	1,871				44
л. р.	0,783	1,3316	21 (20)	2,69		45
л. р.	0,88 (10)	1,3597 (7)	22 (10)	1,89		46
∞	1,049	1,3716	6,19	1,74	11,6	47
н. р.	1,46	1,4239	9,39 (20)	2,03		48
н. р.	0,903 (15)	1,3676	6,3 (170)	2,05	2,70 (10)	49
∞	1,200	1,4419	26	1,78	39,1 (15)	50

№ п/п	Соединение	Мол. вес	Т. кип.	Т. пл.
51	C_2FH_5O (2-фторэтанол)	64,06	104	—26
52	C_2H_5NO (N-метилформамид)	59,07	180—185	
53	$C_2H_5NO_2$ (нитроэтан)	75,07	115	—50
54	$C_2H_5NO_3$ (2-нитроэтанол)	91,07	193	—80
55	C_2H_6O (этанол *Z*)	46,07	78,3	—114,5
56	C_2H_6OS (диметилсульфоксид *Z*)	78,13	189 (разл.)	18,4
57	$C_2H_6O_2$ (этиленгликоль *Z*)	62,07	198	—11,5
58	$C_2H_6O_4S$ (диметилсульфат)	126,13	189 (разл.)	—32
59	C_2H_7N (диметиламин)	45,09	7	—96
60	C_2H_7N (этиламин)	45,09	16,6	—81
61	C_2H_7NO (2-аминоэтанол)	61,09	170	10,3
62	$C_2H_8N_2$ (этилендиамин)	60,11	116,5	8,5
63	C_3Cl_6O (гексахлорацетон)	264,75	203	—2
64	C_3F_6O (гексафторацетон)	166,02	—27,4	—125
65	$C_3F_6H_2O$ (гексафторацетон · H_2O)	184,04	55 (80)	40
66	$C_3H_4O_3$ (этиленкарбонат)	88,06	248	39
67	C_3H_5N (пропионитрил)	55,08	97,4	—93
68	C_3H_6O (ацетон *Z*)	58,08	56,2	—95,4
69	C_3H_6O (оксетан)	58,08	46	
70	$C_3H_6O_2$ (этилформиат)	74,08	54,5	—81
71	$C_3H_6O_2$ (метилацетат)	74,08	57	—98
72	$C_3H_6O_3$ (диметилкарбонат)	90,08	90	3
73	C_3ClH_7 (1-хлорпропан)	78,54	46,6	—123
74	C_3ClH_7 (2-хлорпропан)	78,54	35,7	—117
75	C_3H_7NO (N, N-диметилформамид *Z*)	73,10	152	—61
76	C_3H_7NO (N-метилацетамид *Z*)	73,10	206	29,5
77	C_3H_8O (1-пропанол *Z*)	60,11	97,4	—127
78	C_3H_8O (2-пропанол *Z*)	60,11	82,4	—89,5
79	$C_3H_8O_2$ (2-метоксиэтанол)	76,11	124	—85
80	$C_3H_8O_2$ (диметоксиметан)	76,11	42	—105
	$C_3H_8O_3$ (глицерин); см. 226			
81	$C_3H_9O_3B$ (триметилборат)	103,91	68	—29
82	C_3H_9N (1-аминопропан)	59,11	47,8	—83
83	C_3H_9N (2-аминопропан)	59,11	32,4	—95
84	C_4H_4S (тиофен)	84,14	84,2	—38
85	C_4H_5N (пиррол)	67,09	130	—15
86	$C_4H_6O_3$ (уксусный ангидрид)	102,09	139,6	—73
87	$C_4H_6O_3$ (пропиленкарбонат)	102,09	240	—70
88	C_4H_8 (циклобутан)	56,12	12	—50
	C_4H_4O (фуран; см. 225)			
89	C_4H_8O (метилэтилкетон)	72,12	79,6	—86
90	C_4H_8O (тетрагидрофуран)	72,12	66	—65
91	$C_4H_8O_2$ (1,3-диоксан)	88,12	107	—42
92	$C_4H_8O_2$ (1,4-диоксан)	88,12	102	11,8
93	$C_4H_8O_2$ (этилацетат)	88,12	77,1	—83,6
94	$C_4H_8O_2S$ (сульфолан *Z*)	120,16	283	28,9
95	C_4H_9Br (1-бромбутан)	137,03	102	—112
96	C_4H_9Br (*dl*-2-бромбутан)	137,03	91,2	—112
97	C_4H_9N (пирролидин)	71,12	89	

Продолжение

S	ρ	n_D	ε	μ	$10^3\ \eta$	№ п/п
∞	1,104	1,3639				51
т. р.	1,01	1,4319	182	3,83	16,5	52
т. р.	1,04 (25)	1,3917	28,1 (30)	3,6	6,61	53
∞	1,270	1,4434				54
∞	0,785 (25)	1,3611	24,3	1,69	10,8	55
∞	1,101	1,4770	49	3,96	19,8	56
∞	1,109	1,4318	37,7	2,28	136 (30)	57
л. р.	1,328	1,3874	42,6 (20)			58
л. р.	0,68 (0)		5,26	1,03		59
∞	0,683	1,3663	6,94 (10)	1,22		60
∞	1,018	1,4541		2,6 (Д)		61
∞	0,9	1,4568	14,2 (20)	1,99	15,4	62
т. р.	1,74 (12)	1,5112	3,82 (30)			63
(∞)	1,33 (25*l*)		1,96 (—35)			64
(∞)		1,3179				65
	1,32 (39)	1,4158 (50)		4,5		66
	0,782	1,3655	27 (20)	4,02	4,54 (15)	67
∞	0,790	1,3588	20,7	2,88	3,16	68
∞		1,3961		1,93		69
т. р.	0,917	1,3598	7,2	1,93	3,58 (30)	70
л. р.	0,933	1,3593	6,7	1,72	3,62	71
н. р.	1,069	1,3687		0,9		72
н. р.	0,891	1,8879	7,7	2,65	3,18 (30)	73
н. р.	0,862	1,3777		2,17	2,86 (30)	74
∞	0,945 (25)	1,4303	36,7	3,86	7,96	75
л. р.	0,957 (25)	1,4301	179 (30)	3,73	38,9 (30)	76
∞	0,804	1,3650	20,1	1,68	20,0	77
∞	0,786	1,3776	18,3	1,66	17,7 (30)	78
∞	0,965	1,4024	16 (30)	2,2 (Б)		79
л. р.	0,847 (30)	1,3530	2,7 (20)	0,74 (35)	32,5 (30)	80
разл.	0,915	1,3568	8,0 (20)			81
л. р.	0,717	1,3870		1,17		82
∞	0,889	1,3742	5,5 (20)			83
н. р.	1,065	1,5289	2,76 (16)	0,55	6,21	84
н. р.	0,969	1,5085	7,48 (18)	1,84		85
л. р.	1,082	1,3901	21 (19)	2,8	78,3 (30)	86
	1,204	1,4189	65,1	4,98 (Б)	25,3	87
н. р.	0,72 (5)	1,4260				88
л. р.	0,805	1,3788	18,5 (20)	2,5 (Б)	36,5 (30)	89
∞	0,889	1,4050	7,32	1,63		90
∞	1,034	1,4165		2,13 (Б)		91
∞	1,034	1,4224	2,21	0	10,87 (30)	92
т. р.	0,900	1,3723	6,02	1,78	4,41	93
л. р.	1,262 (30)		44 (30)	4,7	98,7 (30)	94
н. р.	1,276	1,4401	7,1 (20)	2,08		95
н. р.	1,259	1,4368	8,64	2,23		96
∞	0,852	1,4431		1,58 (Б)		97

№ п/п	Соединение	Мол. вес	Т. кип.	Т. пл.
98	C_4H_9NO (N,N-диметилацетамид *Z*)	87,12	165	−20
99	C_4H_9NO (морфолин)	87,12	128	−4,8
100	$C_4H_{10}O$ (1-бутанол *Z*)	74,12	117	−90
101	$C_4H_{10}O$ (диэтиловый эфир)	74,12	34,5	−116
102	$C_4H_{10}O$ (*dl*-2-бутанол)	74,12	99,5	−115
103	$C_4H_{10}O$ (изобутиловый спирт)	74,12	108	−108
104	$C_4H_{10}O$ (*трет*-бутиловый спирт *Z*)	74,12	82	25,5
105	$C_4H_{10}O_2$ (1,1-диметоксиэтан)	90,12	64,5	−113
106	$C_4H_{10}O_2$ (2-этоксиэтанол)	90,12	135	
107	$C_4H_{10}O_2$ (диметиловый эфир этиленгликоля *Z*)	90,12	83	−58
108	$C_4H_{10}O_3$ (диэтиленгликоль)	106,12	245	−10
109	$C_4H_{11}N$ (диэтиламин)	73,14	56	−50
110	$C_4H_{12}Si$ (тетраметилсилан)	88,23	26,5	−102 (α)
111	C_5H_5N (пиридин *Z*)	79,10	115,6	−41,8
112	C_5H_6O (γ-пиран)	81,09	80	
113	C_5H_8O (2,3-дигидро-γ-пиран)	84,13	86	
114	C_5H_{10} (циклопентан)	70,14	49,3	−93,9
115	$C_5H_{10}O$ (тетрагидропиран)	86,14	88	
116	$C_5H_{10}O_3$ (диэтилкарбонат)	118,13	126	−43
117	$C_5H_{11}N$ (пиперидин)	85,15	106	−10,5
118	$C_5H_{11}NO$ (N,N-диметилпропионамид)	101,15	175	−45
119	$C_5H_{12}N_2O$ (тетраметилмочевина)	116,16	167	−1
120	C_5H_{12} (неопентан)	72,15	9,5	−16,6
121	C_5H_{12} (пентан)	72,15	36,1	−130
122	$C_5H_{12}O$ (1-пентанол)	88,15	137	−79
123	$C_5H_{12}O$ (*dl*-2-пентанол)	88,15	119	
124	$C_5H_{12}O$ (3-пентанол)	88,15	116,1	< −75
125	$C_5H_{12}O$ (изоамиловый спирт)	88,15	132	−117
126	$C_5H_{12}O$ (неопентиловый спирт)	88,15	113	52
127	$C_5H_{12}O$ (*трет*-амиловый спирт)	88,15	102	−8,4
128	$C_5H_{12}O_3$ (монометиловый эфир диэтиленгликоля)	120,15	193	
129	C_6F_6 (гексафторбензол)	186,05	81 (743)	~ 5
130	$C_6Cl_3H_3$ (1,2,4-трихлорбензол)	181,45	213,5	17
131	$C_6Cl_2H_4$ (о-дихлорбензол)	147,01	180,5	−17
132	C_6H_5Br (бромбензол)	157,02	156	−30,8
133	C_6ClH_5 (хлорбензол)	112,56	132	−45,6
134	C_6FH_5 (фторбензол)	96,11	85,1	−41
135	C_6H_5I (иодбензол)	204,01	188	−31,3
136	$C_6H_5NO_2$ (нитробензол)	123,05	211	5,8
137	C_6H_6 (бензол *Z*)	78,12	80,1	5,5
138	C_6H_6O (фенол)	94,11	181,8	43
139	C_6H_7N (анилин)	93,13	184	−6,3
140	C_6H_7N (2-пиколин)	93,13	129	−70
141	C_6H_7N (3-пиколин)	93,13	144	−18
142	C_6H_7N (4-пиколин)	93,13	145	3,6
143	C_6H_{12} (циклогексан)	84,16	80,7	6,55
144	$C_6H_{12}O$ (циклогексанол)	100,16	161	25,2

Продолжение

S	ρ	n_D	ε	μ	$10^3\,\eta$	№ п/п
∞	0,937 (25)	1,4384	37,8	3,81	9,2	98
∞	1,001	1,4548	7,33	1,5 (Б)		99
т. р.	0,810	1,3993	17,1	1,66	22,7 (30)	100
т. р.	0,714	1,3526	4,34 (20)	1,15	2,22	101
т. р.	0,806	1,3978	15,8	1,7 (Б)	42,1 (20)	102
т. р.	0,794 (30)	1,3955	17,7	1,64	39,1	103
∞	0,789	1,3878	10,9 (30)	1,66 (l)	33,2 (30)	104
л. р.	0,850	1,3668	3,49 (20)			105
∞	0,930	1,4080		2,08		106
∞	0,863	1,3796			11 (20)	107
∞	1,120	1,4472		2,7 (Д)	300	108
л. р.	0,71 (18)	1,3873 (18)	3,6 (22)	0,92		109
н. р.	0,64	1,3587		0		110
∞	0,982	1,5095	12,3	2,19	9,45 (20)	111
		1,4559				112
т. р.	0,92	1,4399				113
н. р.	0,746	1,4065	1,97	0 (l)	4,16	114
	0,881	1,4200				115
н. р.	0,975	1,3845	2,82 (20)	1,10	7,48	116
∞	0,861	1,4530	5,8 (22)	1,2 (Б)		117
						118
	0,969	1,4507	23,1	3,92 (l)		119
н. р.	0,614	1,3476 (6)		0		120
н. р.	0,626	1,3575	1,84 (20)	0	2,15	121
н. р.	0,814	1,4101	13,9	1,8 (l)	33,5	122
л. р.	0,810	1,4053				123
т. р.	0,821	1,4104	13,9			124
т. р.	0,809	1,4075	14,7	1,82 (l)	29,6 (30)	125
т. р.	0,812					126
т. р.	0,806	1,4052	5,82	1,7 (Б)	28,1 (30)	127
∞	1,027	1,4264				128
н. р.		1,3769				129
н. р.	1,454	1,5717		1,26 (Б)		130
н. р.	1,305	1,5515	9,93	2,50		131
н. р.	1,495	1,5597	5,40	1,70	9,85 (30)	132
н. р.	1,106	1,5241	5,62	1,69	7,99 (20)	133
н. р.	1,023	1,4684 (40)	5,42	1,60		134
н. р.	1,831	1,6200	4,63 (20)	1,70		135
н. р.	1,204	1,5562	35 (30)	4,22	20,3 (20)	136
н. р.	0,879	1,5011	2,28 (20)	0	6,03	137
л. р.	1,072	1,5418 (41)	9,78 (60)	1,45	34,9 (50)	138
л. р.	1,022	1,5863	6,89 (20)	1,76 (Д)	37,7	139
л. р.	0,944	1,4957	9,8	1,9 (Б)		140
∞	0,967	1,5040		2,4 (Б)		141
∞	0,955	1,5037		2,6 (Б)		142
н. р.	0,778	1,4266	2,02 (20)	0	8,98	143
т. р.	0,962	1,4641	15,0	1,9	411 (30)	144

№ п/п	Соединение	Мол. вес	Т. кип.	Т. пл.
145	$C_6H_{12}O_3$ (паральдегид)	132,16	128	12,6
146	C_6H_{14} (гексан)	86,18	69	—95
147	C_6H_{14} (2,2-диметилбутан)	86,18	49,7	—99,9
148	C_6H_{14} (2,3-диметилбутан)	86,18	58	—128
149	$C_6H_{14}O_2$ (диэтиловый эфир этиленгликоля)	118,18	123,5	—74
150	$C_6H_{14}O_3$ (моноэтиловый эфир диэтиленгликоля)	134,18	195	<—76
151	$C_6H_{14}O_3$ (диметиловый эфир диэтиленгликоля)	134,18	161	
152	$C_6H_{15}O_3B$ (триэтилборат)	145,99	120	
153	$C_6H_{15}N$ (триэтиламин)	101,19	89,4	—115
154	$C_6H_{15}O_3P$ (триэтилфосфит)	166,16	158	
155	$C_6H_{16}N_2$ (тетраметилэтилендиамин)	116,21	121,5	
156	$C_6H_{18}N_3OP$ (гексаметилфосфорамид *Z*)	179,20	66 (0,5)	
157	$C_7F_3H_5$ (бензотрифторид)	146,03	102	—29
158	C_7H_5N (бензонитрил)	103,13	190,7	—13
159	C_7H_8 (толуол)	92,15	110,6	—95
160	C_7H_8O (анизол)	108,15	155	—37,5
161	C_7H_8O (бензиловый спирт)	108,15	205	—15,3
162	C_7H_9N (2,3-лутидин)	107,15	163	
163	C_7H_9N (2,4-лутидин)	107,15	159	
164	C_7H_9N (2,5-лутидин)	107,15	157	—16
165	C_7H_9N (2,6-лутидин)	107,15	146	—6
166	C_7H_9N (3,4-лутидин)	107,15	164	
167	C_7H_9N (3,5-лутидин)	107,15	172	
168	C_7H_{14} (циклогептан)	98,19	118,5	—12
169	C_7H_{14} (метилциклогексан)	98,19	100,9	—126,6
170	C_7H_{16} (гептан)	100,21	98,4	—90,6
171	C_8H_{10} (этилбензол)	106,17	136,2	—95
172	C_8H_{10} (*м*-ксилол)	106,17	139,1	—48
173	C_8H_{10} (*о*-ксилол)	106,17	144,4	—25,2
174	C_8H_{10} (*п*-ксилол)	106,17	138,4	13,3
175	$C_8H_{10}O$ (фенетол *Z*)	122,17	170	—29,5
176	$C_8H_{11}N$ (2,4,6-триметилпиридин)	121,18	175	—44,5
177	$C_8H_{11}N$ (N,N-диметиланилин)	121,18	194,2	2,45
178	$C_8H_{11}N$ [*d*-α-фенетиламин, $[\alpha]_D^{25}$ +40 (MeOH)]	121,18	187	
179	$C_8H_{11}N$ (*dl*-α-фенетиламин)	121,18	187	
180	$C_8H_{11}N$ (β-фенетиламин)	121,18	197	
181	C_8H_{18} (октан)	114,23	125,7	—56,8
182	C_8H_{18} (2,2,4-триметилпентан *Z*)	114,23	99,2	—107,4
183	$C_8H_{18}O_3$ (диэтиловый эфир диэтиленгликоля)	162,23	189	—44
184	$C_8H_{18}O_4$ (диметиловый эфир триэтиленгликоля)	178,23	222	
185	C_9H_7N (изохинолин)	129,16	243 (743)	26,5
186	C_9H_7N (хинолин)	129,16	238	—16
187	C_9H_{10} (индан)	118,18	178	—51

Продолжение

S	ρ	n_D	ε	μ	10^3 η	№ п/п
т. р.	0,994	1,4049	13,9	1,43		145
п. р.	0,660	1,3751	1,89 (20)	0,08	2,92	146
н. р.	0,648	1,3688				147
н. р.	0,662	1,3750				148
	0,848	1,3860				149
∞	0,933	1,4300				150
л. р.		1,4073			20 (20)	151
разл.	0,855 (28)	1,3749				152
т. р.	0,719 (30)	1,4010	2,42	0,66	3,94 (15)	153
п. р.	0,963	1,4127		1,82 (Д)		154
		1,4177				155
н. р.	1,02	1,4579			35 (60)	156
разл.	1,188	1,4146	9,18 (30)	2,86		157
н. р.	1,010	1,5289	25,2	4,18	14,47 (15)	158
н. р.	0,867	1,4961	2,38	0,36	5,52	159
н. р.	0,996	1,5179	4,33	1,38	7,89 (30)	160
т. р.	1,042	1,5396	13,1 (20)	1,71	46,5 (30)	161
т. р.	0,932	1,5057		2,20 (Б)		162
л. р.	0,931	1,5010		2,30 (Б)		163
т. р.	0,930	1,5006		2,15 (Б)		164
∞	0,923	1,4953		1,66 (Б)		165
т. р.	0,928	1,5096		1,87 (*I*)		166
т. р.	0,942	1,5061		2,58 (Б)		167
н. р.	0,810	1,4436				168
н. р.	0,769	1,4231	2,02 (20)	0	6,85	169
н. р.	0,684	1,3878	1,92 (20)	0,0	3,90	170
н. р.	0,867	1,4959	2,41 (20)	0,59	6,37	171
н. р.	0,864	1,4972	2,37 (20)	0,37 (*I*)	5,81	172
н. р.	0,880	1,5055	2,57 (20)	0,62	7,56	173
н. р.	0,861	1,4958	2,27 (20)	0	6,05	174
н. р.	0,967	1,5076	4,22 (20)	1,45	11,58	175
т. р.	0,917 (22)	1,495 (25)		1,95 (Б)		176
н. р.	0,956	1,5582	4,9	1,68		177
т. р.	0,965 (15)					178
т. р.	0,940	1,5238 (25)				179
т. р.	0,958	1,5290				180
н. р.	0,702	1,3974	1,95 (20)	0	5,14	181
н. р.	0,692	1,3915	1,94 (20)	0 (*I*)	5,03 (20)	182
л. р.	0,906	1,4115				183
л. р.		1,4224				184
н. р.	1,099	1,6148	10,7	2,73		185
н. р.	1,093	1,6228	9,00	2,29		186
н. р.	0,964	1,5978				187

№ п/п	Соединение	Мол. вес	Т. кип.	Т. пл.
188	C_9H_{12} (мезитилен)	120,20	164,7	—44,7
189	C_9H_{20} (нонан)	128,26	150,8	—51
190	$C_{10}H_7Br$ (1-бромнафталин)	207,08	281	—6 (α)
191	$C_{10}ClH_7$ (1-хлорнафталин)	162,62	259 (753)	—2,3
192	$C_{10}FH_7$ (1-фторнафталин)	146,17	217	—9
193	$C_{10}H_7I$ (1-иоднафталин)	254,07	302	4,2
194	$C_{10}H_8$ (нафталин)	128,19	218	80,6
195	$C_{10}H_{10}O_4$ (диметилфталат)	194,19	284	0—2
196	$C_{10}H_{12}$ (тетралин)	132,21	208	—36
197	$C_{10}H_{18}$ (*цис*-декалин)	138,25	196	—43
198	$C_{10}H_{18}$ (*транс*-декалин)	138,25	187	—30
199	$C_{10}H_{22}$ (декан)	142,29	174	—30
200	$C_{12}H_{10}O$ (дифениловый эфир)	170,21	258	26,8
201	$C_{14}H_{14}$ (*м, м'*-битолил)	182,27	280	9
202	$C_{14}H_{14}$ (*o, o'*-битолил)	182,27	256	20
203	$C_{16}H_{22}O_4$ (дибутилфталат)	278,35	340	—35
204	$C_{24}H_{38}O_4$ (диоктилфталат)	390,30	387	—50 (осмоляется)
205	Cl_2OS (тионилхлорид)	118,97	80	—105
206	Cl_3OP (хлорокись фосфора)	153,33	108	1
207	Cl_3P (треххлористый фосфор)	137,33	74	—112
208	Cl_5Sb (пятихлористая сурьма)	299,02	~ 140	5
209	D_2O (окись дейтерия)	20,031	101,42	3,82
210	D_2O_4S (серная кислота-D_2)	100,10		14,35
211	FH (фтористый водород)	20,01	19,51	—89,4
212	FHO_3S (фторсерная кислота)	100,07	163	—89
213	F_5Sb (пятифтористая сурьма)	216,74	150	7
214	F_6S (шестифтористая сера)	146,05	63,8	—50,5
215	HNO_3 (азотная кислота)	63,01	82,6	—41,6
216	H_2O (вода *Z*)	18,015	100,00	0
217	H_2O_2 (перекись водорода)	34,01	150	—0,41
218	H_2O_4S (серная кислота)	98,08	~ 305	10,371
219	$H_2O_7S_2$ (пиросерная кислота)	178,14	разл.	35
220	H_3N (аммиак)	17,03	—33,88	—77,7
221	H_3O_4P (ортофосфорная кислота)	98,00	213	42,4
222	(H_2O) («аномальная вода»)[a]		(>500 разл.)	<—40
223	O_2S (сернистый ангидрид)	64,06	—10,1	—75,5
224	O_3S (серный ангидрид-α)	80,06	44,8	62,3
225	C_4H_4O (фуран)	68,08	31,4	—85,7
226	$C_3H_8O_3$ (глицерин)	92,09	290 (разл.)	20

[a] По-видимому, не является чистой жидкостью, а представляет собой концентрированный раствор

Продолжение

S	ρ	n_D	ε	μ	$10^3 \eta$	№ п/п
н. р.	0,865	1,4994	2,28 (20)	0 (*l*)		188
н. р.	0,718	1,4054	1,97 (20)		6,67	189
н. р.	1,483	1,658	4,83			190
н. р.	1,19	1,6326	5,04	1,59 (*l*)	29,4	191
н. р.	1,13	1,5939		1,42 (Б)		192
н. р.	1,740	1,7026		1,44 (Б)		193
н. р.	1,03	1,5898 (85)	2,54 (85)	0 (Б)	7,80 (99,8)	194
н. р.	1,191	1,5138	8,5	2,8 (Б)		195
н. р.	0,97	1,5414	2,76 (20)	0,6 (*l*)	2,00 (25)	196
н. р.	0,90	1,4810	2,20 (20)	0 (Б)	33,8 (20)	197
н. р.	0,870	1,4695	2,17 (20)	0	21,3 (20)	198
н. р.	0,730	1,4102	1,99 (20)	0 (*l*)	8,54	199
н. р.	1,075	1,5787 (25)	3,65 (30)	1,3		200
н. р.	0,999	1,5946		0,5 (CCl_4)		201
н. р.	0,991	1,5752		0,66 (Б)		202
н. р.	1,05	1,4911	6,44 (30)		97,2 (37,8)	203
н. р.	0,986	1,4853	5,1	3,1 (CCl_4)		204
разл.	1,655 (10)		9,25 (20)	1,45		205
разл.	1,71 (0)	1,460 (25)	13,9 (22)	2,4 (Б)	11,5	206
разл.	1,56 (21)	1,516 (14)	3,43	0,78		207
разл.	2,35	1,601 (14)	3,2 (21)			208
∞	1,105	1,33844	77,9	1,88		209
∞	1,857 (25)					210
∞	1,123 (—50)	1,1574 (25)	84 (0)	1,82	2,4 (6)	211
т. р.	1,726 (25)				15,6	212
т. р.	2,99 (23)					213
н. р.	1,88 (—50,5)					214
∞	1,504 (25)	1,3970 (24)		2,17	8,9 (20)	215
—	1,000 (4)	1,33299	78,5	1,84	10,1 (20)	216
∞	1,442 (25)		84,2 (0)	2,2		217
∞	1,827 (25)		101		245	218
разл.	1,9					219
∞	0,725 (—70)	1,325	26,7 (—60)	1,47	2,5 (—33)	220
л. р.	1,83 (18)				1780	221
∞	1,4	1,48				222
л. р.	1,46 (—10)		15,4 (0)	1,62	4,28 (—10)	223
разл.	1,97		3,11 (18)	0		224
н. р.	0,951	1,4214	2,95	0,66		225
∞	1,261	1,4735 (25)	42,5	2,56	9450	226

солей. Обсуждение этого вопроса см. в статье: J. Chem. Educ., 48, 663, 667 (1971).

структуры и свойства наиболее важных растворителей и жидкостей специального назначения; эмпирические параметры растворителей (величины Z и др.).

I.А. ОСНОВНЫЕ КОНСТАНТЫ (ТАБЛ. 1)

Соединения, приведенные в табл. 1, расположены в порядке, принятом в Chemical Abstracts: соединения, не содержащие углерода, расположены в алфавитном порядке; углеродсодержащие соединения — в порядке возрастания числа атомов углерода и водорода в молекуле и в алфавитном порядке для других элементов. Для соединений, за названиями которых следует буква Z, приведена величина эмпирического параметра Z (см. табл. 10).

Температуры кипения и плавления в таблице обычно указаны в градусах Цельсия при 760 мм рт. ст.; соответствующие значения, определенные при других давлениях, сопровождаются указанием величины давления (в скобках). Плотность ρ приведена в граммах на 1 см³ при 20 °С; диэлектрическая проницаемость ε определена при 25 °С для чистых жидкостей (или в скобках указана температура, при которой определено значение ε). Показатели преломления n_D, как правило, определены при 20 °С (или в скобках указана другая температура). Дипольный момент μ (в дебаях) указан для газообразного состояния [значение μ снабжено символом l для чистой жидкости или символом растворителя (Б — бензол, Д — 1,4-диоксан), если дипольный момент μ измерен в растворе]. Растворимость S в воде при комнатной или близкой к комнатной температуре указана следующим образом: ∞ — смешивается во всех соотношениях, н. р. — не растворяется (не смешивается), т. р. — трудно растворяется (менее 10—15 г в 100 г воды), л. р. — легко растворяется (более 25 г в 100 г воды), разл. — разлагается. Вязкость η указана в миллипуазах при 25 °С (или в скобках приведена другая температура).

Таблица 1 составлена с использованием данных, приведенных в изданиях [3—11].

I.Б. УКАЗАТЕЛИ К ТАБЛИЦЕ ОСНОВНЫХ КОНСТАНТ

I.Б.1. Алфавитный указатель названий (табл. 2)

I.Б.2. Указатель температур плавления в порядке возрастания

(В скобках указаны номера соединений в соответствии с табл. 1.)

< —130 (35, 33, 49, 121); **от —130 до —125** (148, 77, 169); **от —124,9 до —120** (73, 64, 45); **от —119,9 до —115** (48, 74, 125, 101, 8, 102, 153); **от —114,9 до —110** (55, 105, 36, 95, 96, 207, 25, 6, 46); **от —109,9 до —105** (103, 182, 80, 105); **от —104,9 до —100** (110); **от —99,9 до —95** (147, 71, 23, 42, 34, 59, 68, 16, 83, 146, 159, 171); **от —94,9 до —90** (19, 114, 24, 67, 17, 170, 100); **от —89,9 до —85** (78, 211, 212, 14, 89, 225, 79); **от —84,9 до —80** (93, 82, 60, 70, 54); **от —79,9 до —75** (122, 220, 223); **от —74,9 до —70** (149, 28, 86, 87, 140); **от —69,9 до —65** (50, 20, 90); **от —64,9 до —60** (12, 75); **от —59,9 до —55** (9, 107, 181); **от —54,9 до —50** (15, 187, 188, 214, 53, 88, 109, 204); **от —49,9 до —45** (172, 40, 133, 118); **от —44,9 до —40** (188, 176, 183, 111, 116, 197, 91, 215, 134, 5); **от —39,9 до —35** (84, 160, 31, 38, 196, 43, 203); **от —34,9 до —30** (58, 135, 132, 37, 198, 199); **от —29,9 до —25** (175, 81, 157, 22, 51, 173); **от —24,9 до —20** (7, 98); **от —19,9 до —15** (27, 141, 131, 120, 26, 164, 186, 161, 30, 85); **от —14,9 до —10** (13, 2, 158,

Таблица 2

Название	№
Азотная кислота	215
Амиловые спирты (см. Пентанол)	
1-Аминопропан	82
2-Аминопропан	83
2-Аминоэтанол (см. Этаноламин)	
Аммиак	220
Анизол (см. Метоксибензол)	
Анилин	139
Ацетальдегид	45
Ацетилбромид	34
Ацетилхлорид	36
Ацетон	68
Ацетонитрил	40
Бензиловый спирт	161
Бензол	137
Бензонитрил	158
Бензотрифторид	157
м, м'-Битолил	201
о, о'-Битолил	202
Бром	4
Бромбензол	132
1-Бромбутан	95
dl-2-Бромбутан	96
Бромдихлорметан	9
Бромметан	19
1-Бромнафталин	190
Бромоформ	11
Бромхлорметан	14
Бромхлорфторметан	8
Бромэтан	48
Бромэтилен	33
Бутанол	
1-	100
dl-2-	102
изо-	103
трет-	104
Вода	216
Вода аномальная	222
Гексан	146
Гексаметилфосфорамид	156
Гексафторацетон	64
моногидрат	65
Гексафторбензол	129
Гексахлорацетон	63
Гептан	170
Глим (см. Этиленгликоль, диметиловый эфир)	
Глиоксаль	32
Глицерин (1,2,3-пропантриол)	226
Дейтерия окись	209
транс-Декалин	198
цис-Декалин	197
Декан	199
Дибромметан (метиленбромид)	15
Дибромхлорметан	10
1,2-Дибромэтан	41
Дибутилфталат	203
2,3-Дигидро-γ-пиран	113
Диглим (см. Диэтиленгликоль, диметиловый эфир)	
1,2-Дииодэтан	44
Диметиламин	59
N,N-Диметиланилин	177
N,N-Диметилацетамид	98
2,2-Диметилбутан	147
2,3-Диметилбутан	148
Диметилкарбонат	72
Диметилпиридин (лутидин)	
2,3-	162
2,4-	163
2,5-	164
2,6-	165
3,4-	166
3,5-	167
N,N-Диметилпропионамид	118
Диметилсульфат	58
Диметилсульфоксид	56
N,N-Диметилформамид	75
Диметилфталат	195
Диметилцеллозольв (см. Этиленгликоль, диметиловый эфир)[a]	
Диметоксиметан	80
1,1-Диметоксиэтан	105
1,2-Диметоксиэтан (см. Этиленгликоль, диметиловый эфир)[a]	
1,3-Диоксан	91
1,4-Диоксан	92
Диоктилфталат	204
Дифениловый эфир	200
о-Дихлорбензол	131
Дихлорметан (метиленхлорид)	16
1,1-Дихлорэтан	42
1,2-Дихлорэтан	43
Диэтиламин	109

Продолжение

Название	№	Название	№
Диэтиленгликоль	108	Метилцеллозольв (см. Этиленгликоль, монометиловый эфир) [a]	
диметиловый эфир (диглим)	151	Метилциклогексан	169
диэтиловый эфир (диэтилкарбитол) [a]	183	Метилэтилкетон (МЭК)	89
монометиловый эфир (метилкарбитол) [a]	128	Метоксибензол (анизол)	160
моноэтиловый эфир (карбитол, этилкарбитол) [a]	150	2-Метоксиэтанол	79
Диэтилкарбитол (см. Диэтиленгликоль, диэтиловый эфир) [a]		Морфолин	99
Диэтилкарбонат	116	Муравьиная кислота	18
Диэтиловый эфир	101	Мышьяк трехбромистый	1
Диэтилцеллозольв (см. Этиленгликоль, диэтиловый эфир) [a]		Мышьяк трехфтористый	3
1,2-Диэтоксиэтан (см. Этиленгликоль, диэтиловый эфир) [a]		Мышьяк треххлористый	2
Изобутиловый спирт	103	Нафталин	194
Изооктан (2, 2, 4-триметилпентан)	182	Неопентан	120
Изохинолин	185	Неопентиловый спирт	126
Индан	187	Нитробензол	136
Иодбензол	135	Нитрометан	22
Иодметан (метилиодид)	20	Нитроэтан	53
1-Иоднафталин	193	2-Нитроэтанол	54
Карбитол (этилкарбитол см. Диэтиленгликоль, моноэтиловый эфир) [a]		Нонан	189
Коллидин (см. Триметилпиридин)		Оксалилхлорид (хлорангидрид щавелевой кислоты)	26
м-Ксилол	172	Оксетан	69
о-Ксилол	173	Октан	181
п-Ксилол	174	Ортофосфорная кислота	221
Лутидин (см. Диметилпиридин)		Паральдегид	145
Мезитилен	188	Пентан	121
Метанол	23	*нео-*	120
Метиламин	24	Пентанол	
N-Метилацетамид	76	1-	122
Метилацетат	71	*dl*-2-	123
Метилбромид (см. Бромметан)		3-	124
Метиленбромид (см. Дибромметан)		*изо-*	125
Метиленхлорид (см. Дихлорметан)		*нео-*	126
Метилиодид (см. Иодметан)		*трет-*	127
Метилкарбитол (см. Диэтиленгликоль, монометиловый эфир) [a]		Перекись водорода	217
Метилпиридин (пиколин)		Пиколин (см. Метилпиридин)	
2-	140	Пиперидин	117
3-	141	γ-Пиран	112
4-	142	Пиридин	111
N-Метилформамид	52	Пиросерная кислота	219
		Пиррол	85
		Пирролидин	97
		1-Пропанол	77
		2-Пропанол	78
		Пропиленкарбонат	87
		Пропионитрил	67
		Сера шестифтористая	214
		Серная кислота	218

Продолжение

Название	№
Серная кислота-D_2	210
Сернистый ангидрид	223
Серный ангидрид-α	224
Сероуглерод	25
Синильная кислота (см. Циановодородная кислота)	
Сульфолан (тетраметиленсульфон)	94
Сурьма пятифтористая	213
Сурьма пятихлористая	208
Тетрагидропиран	115
Тетрагидрофуран	90
Тетралин	196
Тетраметиленсульфон (см. Сульфолан)	
Тетраметилмочевина	119
Тетраметилсилан	110
Тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА)	155
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	31
Тетрахлорэтилен	27
Тионилхлорид	205
Тиофен	84
Толуол	159
1,3,5-Триметилбензол	188
Триглим (см. Триэтиленгликоля диметиловый эфир)	
Триметилборат	81
2,2,4-Триметилпентан (см. Изооктан)	
2,4,6-Триметилпиридин (коллидин)	176
Трифторуксусная кислота	30
2,2,2-Трифторэтанол	39
1,2,4-Трихлорбензол	130
Трихлоруксусная кислота	29
Трихлорфторметан	6
1,1,1-Трихлорэтан	37
1,1,2-Трихлорэтан	38
Трихлорэтилен	28
Триэтиламин	153
Триэтилборат	152
Триэтиленгликоля диметиловый эфир (триглим)	184
Триэтилфосфит	154
Уксусная кислота	47
Уксусный ангидрид	86
d-α-Фенетиламин	178
dl-α-Фенетиламин	179
β-Фенетиламин	180
Фенетол (см. Этоксибензол)	
Фенол	138
Формальдегид	17
Формамид	21
Фосфор трехбромистый	5
Фосфор треххлористый	207
Фосфора хлорокись	206
Фторбензол	134
Фтористый водород	211
1-Фторнафталин	192
Фторсерная кислота	212
2-Фторэтанол	51
Фуран	225
Хинолин	186
Хлорангидрид щавелевой кислоты (см. Оксалилхлорид)	
Хлорбензол	133
1-Хлорнафталин	191
Хлороформ	12
1-Хлорпропан	73
2-Хлорпропан	74
Хлорэтан (этилхлорид)	49
2-Хлорэтанол	50
Хлорэтилен	35
Целлозольв (см. Этиленгликоль, моноэтиловый эфир)	
Циановодородная (синильная) кислота	13
Циклобутан	88
Циклогексан	143
Циклогексанол	144
Циклогептан	168
Циклопентан	114
Четыреххлористый углерод	7
Этанол	55
Этаноламин	61
Этиламин	60
Этилацетат	93
Этилбензол	171
Этилбромид (см. Бромэтан)	
Этилена окись	46
Этиленгликоль	57
диметиловый эфир (глим, 1,2-диметоксиэтан, диметилцеллозольв)[a]	107
диэтиловый эфир (диэтилцеллозольв, 1,2-диэтоксиэтан)[a]	149

Продолжение

Название	№	Название	№
Этиленгликоль		Этиленхлорид (см. Хлорэтилен)	
монометиловый эфир (метилцеллозольв)[a]	79	Этилметилкетон (см. Метилэтилкетон)	
моноэтиловый эфир (целлозольв)[a]	106	Этилформиат	70
		Этилхлорид (см. Хлорэтан)	
Этилендиамин	62	Этоксибензол (фенетол)	175
Этиленкарбонат	66		

[a] В советской научной литературе карбитолами и целлозольвами обычно называют моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля и этиленгликоля соответственно. — *Прим. перев.*

168, 57, 108); **от —9,9 до —5** (117, 192, 127, 4, 139, 3, 165, 190); **от —4,9 до 0** (99, 191, 63, 119, 217, 216); **от 0,1 до 5** (195, 206, 177, 21, 72, 142, 209, 193, 129, 208); **от 5,1 до 10** (137, 136, 143, 213, 11, 18, 62, 201, 41); **от 10,1 до 15** (61, 218, 92, 145, 174, 210, 32); **от 15,1 до 20** (47, 130, 86, 202, 226); **от 20,1 до 25** (—); **от 25,1 до 30** (144, 104, 185, 200, 94, 76); **от 30,1 до 40** (1, 219, 66, 65); **>40** (221, 138, 126, 224, 194, 44).

I.Б.3. Указатель температур кипения в порядке возрастания

[Приведен интервал при (или около) 760 мм рт. ст.; в скобках указаны номера соединений в соответствии с табл. I.]

От —35 до 0 (220, 223, 64, 17, 35, 24); **от 0 до 9,9** (19, 59, 120); **от 10 до 14,9** (88, 49, 46); **от 15 до 19,9** (33, 60, 211); **от 20 до 24,9** (45, 6); **от 25 до 29,9** (13, 110); **от 30 до 34,9** (83, 225, 101); **от 35 до 39,9** (74, 8, 121, 48); **от 40 до 44,9** (16, 80, 20, 224); **от 45 до 49,9** (69, 25, 73, 82, 114, 147); **от 50 до 54,9** (32, 36, 70); **от 55 до 59,9** (109, 68, 71, 42, 148, 4); **от 60 до 64,9** (12, 3, 26, 214, 23, 105); **от 65 до 69,9** (90, 81, 14, 146); **от 70 до 74,9** (30, 39, 207, 37); **от 75 до 79,9** (34, 7, 93, 55, 89); **от 80 до 84,9** (112, 205, 137, 143, 121, 40, 104, 78, 215, 107, 43, 84); **от 85 до 89,9** (134, 113, 28, 115, 97, 153); **от 90 до 94,9** (9, 72, 96); **от 95 до 99,9** (15, 67, 77, 170, 182, 102); **от 100 до 104,9** (216, 169, 18, 22, 209, 92, 95, 127, 157, 51); **от 105 до 109,9** (117, 91, 103, 206); **от 110 до 114,9** (159, 126, 38); **от 115 до 119,9** (53, 111, 124, 62, 100, 47, 168, 10, 123); **от 120 до 124,9** (152, 27, 155, 149, 79); **от 125 до 129,9** (181, 116, 50, 99, 145, 140); **от 130 до 134,9** (2, 85, 41, 125, 133); **от 135 до 139,9** (171, 122, 174, 172, 86); **от 140 до 144,9** (208, 141, 173); **от 145 до 149,9** (142, 31, 165); **от 150 до 154,9** (11, 213, 217, 189, 75); **от 155 до 159,9** (160, 132, 164, 154, 163); **от 160 до 164,9** (144, 151, 162, 212, 166, 188); **от 165 до 169,9** (98, 119); **от 170 до 174,9** (61, 175, 167, 5, 199); **от 175 до 179,9** (118, 176, 187); **от 180 до 184,9** (52, 131, 138, 139); **от 185 до 189,9** (178, 179, 198, 135, 56, 58, 183); **от 190 до 194,9** (158, 21, 54, 128, 177); **от 195 до 199,9** (150, 197, 180, 29, 57); **от 200 до 204,9** (44, 63); **от 205 до 209,9** (161, 76, 196); **от 210 до 214,9** (136, 221, 130); **от 215 до 219,9** (192, 194); **от 220 до 224,9** (1, 184); **от 225 до 234,9** (—); **от 235 до 239,9** (186); **от 240 до 244,9** (87, 185); **от 245 до 249,9** (108, 66); **от 250 до 254,9** (—); **от 255 до 259,9** (202, 200, 191); **от 260 до 279,9** (—); **от 280 до 284,9** (201, 190, 94, 195); **290** (226); **302** (193); **305** (218); **340** (203); **387** (204).

I.Б.4. Указатель диэлектрических проницаемостей в порядке возрастания

(В скобках указаны номера соединений в соответствии с табл. 1.)

От 1 до 1,99 (121, 146, 170, 182, 181, 114, 189, 199); **от 2 до 2,99** (143, 169, 198, 197, 225, 92, 7, 174, 6, 137, 188, 172, 159, 171, 153, 27, 194, 173, 25, 80, 84, 196, 116); **от 3 до 3,99** (4, 224, 208, 28, 207, 26, 105, 109, 200, 5); **от 4 до 4,99** (175, 160, 101, 11, 29, 135, 12, 41, 190, 177); **от 5 до 5,99** (191, 204, 59, 132, 134, 83, 133, 3, 117, 127); **от 6 до 6,99** (93, 47, 49, 203, 15, 71, 139, 60); **от 7 до 7,99** (20, 95, 70, 99, 85, 37, 73); **от 8 до 8,99** (81, 31, 195, 96, 1, 16); **от 9 до 9,99** (186, 157, 205, 48, 24, 138, 19, 140, 131); **от 10 до 10,99** (42, 43, 185, 104); **от 11 до 11,99** (103); **от 12 до 12,99** (111, 2); **от 13 до 13,99** (161, 122, 145, 206); **от 14 до 14,99** (62, 125); **от 15 до 15,99** (36, 144, 223, 102); **от 16 до 16,99** (79, 34); **от 17 до 17,99** (100); **от 18 до 18,99** (78, 89); **от 19 до 19,99** (—); **от 20 до 21,99** (77, 68, 45, 86); **от 22 до 23,99** (46, 119); **от 24 до 25,99** (55, 158); **от 26 до 27,99** (50, 39, 220, 67); **от 28 до 29,99** (53); **от 30 до 31,99** (—); **от 32 до 33,99** (23); **от 34 до 35,99** (136); **от 36 до 37,99** (40, 75, 57, 98); **от 38 до 39,99** (22, 30); **от 40 до 49,9** (58, 94, 56, 226); **от 50 до 59,9** (18); **от 60 до 69,9** (87); **от 70 до 79,9** (209, 216); **от 80 до 89,9** (211, 217); **от 90 до 99,9** (—); **от 100 до 115** (218, 21, 13); **179** (76); **182** (52).

I.Б.5. Указатель двойных азеотропных смесей

(Соединение, номер которого дан жирным шрифтом, образует двойные азеотропные смеси с каждым из веществ, номера которых указаны в скобках. Составы азеотропных смесей приведены в табл. 12.)

7 (18, 22, 23, 40, 43, 47, 55, 68, 77, 78, 89, 93, 103, 104, 216); **12** (23, 55, 68, 71, 89, 136, 216); **15** (47, 55); **16** (23, 25, 101, 216); **18** (7, 25, 159, 216); **19** (23); **20** (23, 55, 78); **22** (7, 25, 28, 55, 77, 78, 92, 100, 137, 146, 159, 216); **23** (7, 12, 16, 19, 20, 25, 40, 43, 68, 70, 71, 93, 121, 137, 143, 136, 159, 170, 181); **25** (16, 18, 22, 23, 28, 42, 55, 68, 70, 71, 77, 78, 89, 93, 101, 104, 121, 216); **27** (47, 77, 78, 100, 102, 103, 216); **28** (22, 23, 43, 47, 55, 77, 78, 100, 111, 216); **38** (216); **40** (7, 23, 43, 55, 93, 137, 216); **41** (47, 100); **42** (7, 25, 55, 68); **43** (23, 28, 40, 55, 78, 103, 137, 143); **45** (101); **47** (7, 15, 27, 28, 41, 92, 100, 111, 132, 137, 143, 159, 170); **53** (143); **55** (7, 12, 15, 20, 22, 25, 28, 40, 42, 43, 89, 93, 121, 137, 143, 146, 159, 170, 216); **57** (139); **68** (7, 12, 23, 25, 42, 71, 73, 114, 121, 143, 146, 170, 216); **70** (25, 23); **71** (12, 23, 25, 68, 121, 143, 146, 170, 216); **73** (68); **77** (7, 22, 25, 28, 27, 92, 137, 143, 146, 159, 216); 78 (7, 20, 22, 25, 27, 28, 43, 89, 93, 121, 137, 143, 146, 216); **89** (7, 12, 25, 55, 78, 137, 146, 216); **90** (146); **92** (22, 47, 77, 143, 216); **93** (7, 23, 25, 40, 55, 78, 143, 216); **100** (22, 27, 28, 41, 47, 111, 143, 146, 159, 170, 216); **101** (16, 25, 45, 121, 216); **102** (27, 137, 143, 159, 216); **103** (7, 27, 43, 137, 143, 159, 216); **104** (7, 25, 137, 143, 146, 216); **111** (28, 47, 100, 159, 170, 216); **114** (68); **121** (23, 25, 55, 68, 71, 78, 101, 216); **132** (47); **136** (12); **137** (22, 23, 40, 43, 45, 55, 77, 78, 89, 102, 103, 104, 143, 170, 216); **139** (57); **143** (23, 43, 47, 53, 55, 68, 71, 77, 78, 92, 93, 100, 102, 103, 104, 137, 216); **146** (22, 23, 55, 68, 71, 77, 78, 89, 90, 100, 104, 216); **159** (18, 22, 23, 47, 55, 77, 100, 102, 103, 111, 216); **161** (216); **170** (23, 47, 55, 68, 71, 100, 111, 137, 216); **181** (23, 216); **189** (216); **216** (7, 12, 16, 18, 22, 25, 27, 28, 38, 40, 55, 68, 71, 77, 78, 89, 92, 93, 100, 101, 102, 103, 104, 111, 121, 137, 143, 146, 159, 161, 170, 181, 189).

I.В. ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Давление паров p (мм рт. ст.) приведено в табл. 3 вместе со значением температуры (°С), при котором оно измерено; эта температура указана в круглых скобках.

Таблица 3 [a]

Соединение	Т. пл.	Т. кип.	p		
Ацетон	—95	56,5	1 (—59);	67 (0);	177 (20)
Ацетонитрил	—41	81,8	1 (—47);	40 (7,7);	100 (27)
Бензол	5,5	80,1	1 (—37);	24,5 (0);	75 (20)
Вода	0	100	0,001 (—78);	4,6 (0);	17,5 (10)
Гексан	—95,3	68,7	1 (—54);	40 (—2,3);	400 (50)
1,4-Диоксан	10	101,1	1 (—36);	40 (25);	400 (82)
Диэтиловый эфир	—116,3	34,6	0,7 (—78);	183 (0);	436 (20)
Метанол	—97,8	64,7	1 (—44);	30 (0);	94 (20)
Пиридин	—42	115,4	1 (—19);	40 (38);	400 (96)
Сероуглерод	—110,8	46,5	1 (—74);	100 (—5);	400 (28)
Толуол	—95	110,6	0,02 (—78);	6,8 (0);	22 (20)
Хлороформ	—63,5	61,3	1 (—58);	100 (10,4);	400 (43)
Четыреххлористый углерод	—22,8	76,8	1 (—50);	32 (0);	87 (20)
Этанол	—112	78,4	1 (—31);	40 (19);	400 (64)

[a] Некоторые данные таблицы взяты из [12].

I.Г. ТОРГОВЫЕ И ХИМИЧЕСКИЕ НАЗВАНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Номера, приведенные в скобках после названий соединений в табл. 4—8, соответствуют номерам в табл. 1.

I.Г.1. Карбитолы: простые эфиры диэтиленгликоля $ROCH_2CH_2OCH_2CH_2OR^1$ (табл. 4)

Таблица 4

Название	Формула	R	R'	Т. кип., °C
Метилкарбитол (128)	$C_5H_{12}O_3$	Me	H	193
Карбитол (150)	$C_6H_{14}O_3$	Et	H	195
Диэтилкарбитол (183)	$C_8H_{18}O_3$	Et	Et	189

I.Г.2. Целлозольвы: простые эфиры этиленгликоля $ROCH_2CH_2OR^1$ (табл. 5)

Таблица 5

Название	Формула	R	R'	Т. кип., °C
Целлозольв (106)	$C_4H_{10}O_2$	Et	H	135
Диметилцеллозольв (107)	$C_4H_{10}O_2$	Me	Me	85
Диэтилцеллозольв (149)	$C_6H_{14}O$	Et	Et	121
Метилцеллозольв (79)	$C_3H_8O_2$	Me	H	124
Ацетат целлозольва	$C_6H_{12}O_3$	Et	$COCH_3$	156
Бутилцеллозольв	$C_6H_{14}O_2$	*н*-Bu	H	171

I.Г.3. Крауны и криптаты

Крауны представляют собой простые циклические полиэфиры, содержащие от 9 до 60 атомов в кольце, в том числе от 3 до 20 атомов кислорода; многие из них при комнатной температуре являются твердыми веществами и далеко не всегда используются как растворители. Некоторые крауны образуют весьма стабильные комплексы с рядом катионов металлов и катионом аммония. См. [13, 14]. В какой-то мере подобными свойствами обладают некоторые бициклические диамины, содержащие оксиметиленовые мостики (атомы азота расположены в голове мостиковой связи); эти соединения способны «капсулировать» катионы металлов с образованием криптатов. См. [15]. В обзоре [16] обсуждается способность простых циклических полиэфиров, политиоэфиров, полиаминов и подобных соединений связывать ионы металлов. Обзор [17] также посвящен простым полиэфирам *.

I.Г.4. Даутерм А

Даутерм А представляет собой эвтектическую смесь 26,5% бифенила и 73,5% дифенилового эфира; используется как высокотемпературный инертный растворитель; т. пл. 12 °С, т. кип. 258 °С, устойчив до 385 °С.

I.Г.5. Фреоны: фторированные углеводороды и их смеси (табл. 6)

Таблица 6

Торговое обозначение	Формула	Т. кип., °С	Т. пл., °С
11	CCl_3F (6)	24	−111
12	CCl_2F_2	−29,8	−158
13	$CClF_3$	−81,1	−181
21	$CHFCl_2$	9	−135
22	$CHClF_2$	−40,8	−146
112	CCl_2FCCl_2F	93	25
113	CCl_2FCClF_2	47,7	−36
114	$CClF_2CClF_2$	3,8	

I.Г.6. Глимы: $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ (табл. 7)

Таблица 7

Название	*n*	Формула	Т. кип., °С
Глим (107)	1	$C_4H_{10}O_2$	83
Диглим (151)	2	$C_6H_{14}O_3$	161
Триглим	3	$C_8H_{18}O_4$	222
Тетраглим	4	$C_{10}H_{22}O_4$	119 (2 мм рт. ст.)

Свойства глимов вплоть до гептаглима ($n = 7$) приведены в статье [19].

* Перманганат калия, растворенный в бензоле посредством комплексообразования с дициклогексил-18-крауном-6, является удобным и эффективным окислителем [*Sam D. J., Simmons H. E.*, J. Am. Chem. Soc., 94, 4024 (1972)].

I.Г.7. Керосин

Фракция при перегонке сырой нефти с т. кип. 180—300 °С (также называется «No. 1 Fuel Oil» или «Coal Oil»).

I.Г.8. Нафта

Нафта [другие названия: уайт-спирит (mineral spirit) или лаковый бензин (petroleum spirit)] представляет собой смесь углеводородов, получаемых при перегонке сырой нефти [например, фракция с т. кип. 152—204 °С, удельный вес 0,769 (20 °С)]. Свойства нафты близки к свойствам лигроина и петролейного эфира.

I.Г.9. Петролейные эфиры

Технические смеси легких парафинов (табл. 8). Смеси, имеющие высокие температуры кипения (например, 65—75 °С), также называются лигроинами.

Таблица 8

Петролейный эфир	Обычный	ACS	ASTM I	ASTM II	ASTM III	
Интервал т. кип., °С	40—70	35—60	26—31	33—38	52—79	60—110
Уд. вес (при 16 °С)	0,635—0,660	0,64	0,63	0,63	0,67	0,69

I.Г.10. Скеллизольвы: смеси насыщенных углеводородов

A — в основном *н*-пентан, т. кип. 28—38 °С.
B — в основном *н*-гексан, т. кип. 60—71 °С.
C — в основном *н*-гептан, т. кип. 88—100 °С.
D — смесь гептанов, т. кип. 80—119 °С.
F — очень близок по составу к петролейному эфиру марки ACS, т. кип. 35—60 °С.

I.Г.11. Сверхкислоты

К сверхкислотам относят фторсерную кислоту FSO_3H (212) и ее смеси с SO_3 и (или) кислотами Льюиса [например, SbF_5 (213)]. Смесь FSO_3H-SbF_5 называют также «магической кислотой». См. [20, 21]. Растворы хлорной кислоты в хлорированных углеводородах также являются сверхкислотами (см., например, [22]).

Считают, что самой сильной из известных в настоящее время одноосновных кислот является трифторметансульфокислота CF_3SO_3H (одно из фирменных названий «тримсилат»); она устойчива к гидролизу и не обладает окислительными свойствами. Далее приведены некоторые свойства трифторметансульфокислоты: т. кип. 162 °С (760 мм рт. ст.), 54 °С (8 мм рт. ст.); образует устойчивый моногидрат [т. пл. 34 °С, т. кип. 96 °С (1 мм рт. ст.)]; ρ 1,696 г/см³ при 25 °С; n_D^{25} 1,3250; константа диссоциации (в HOAc) K $1{,}26\cdot10^{-5}$.

Более подробно о свойствах трифторметансульфокислоты см. [23—26].

I.Д. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

I.Д.1. Определения

Эмпирические параметры растворителей используются для корреляции изменения свойств растворителя с соответствующими изменениями скоростей реакций, состояния равновесия или ряда других моле-

кулярных свойств. Известны различные шкалы параметров растворителей, основанные на использовании какой-либо стандартной реакции или свойства. Например, наиболее употребительный параметр Z найден из данных по влиянию растворителя на положение полосы поглощения определенного электронного перехода в спектре пиридиниевой соли. Эмпирический параметр является надежным, если его значения хорошо коррелируют со значениями других параметров, найденными подобным методом, но в других системах (табл. 9). Более подробно о параметрах растворителей и влиянии среды см. в работах [27, 28]. Большинство приведенных ниже данных взято из этих источников. Обсуждение большого количества корреляционных зависимостей, описывающих свойства растворителей, см. в статье [29].

Таблица 9

Параметр растворителя	Определение
Z	Энергия перехода, соответствующего наиболее длинноволновой полосе поглощения (полосе переноса заряда) для 1-этил-4-карбметоксипиридинийиодида ($E = hc\nu = 2{,}859 \cdot 10^5/\lambda$, λ — в ангстремах)
E_T	Определяется так же, как параметр Z, но в качестве стандартного вещества используется пиридиний-N-фенолбетаин
Y	Представляет собой количественную меру ионизирующей способности растворителя; величины Y определяются из уравнения Уинстейна — Грюнвальда $\lg(k/k_0) = mY$, где k и k_0 — константы скорости реакций, протекающих по механизму S_N1 при 25 °C в данном растворителе и в 80%-ном этаноле соответственно; $m = 1{,}000$ для стандартного вещества *трет*-BuCl ($Y = 0$ в 80%-ном этаноле)
$\lg k_{ион}$	Определяется величиной k при 75 °C для реакции *n*-метоксинеофилтозилата $CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2CH_2OTs$, протекающей по механизму S_N1; этот параметр, по-видимому, аналогичен величине Y
Ω	Логарифм отношения *эндо*- и *экзо*-конфигураций в реакции Дильса — Альдера для циклопентадиена и метилакрилата; этот параметр имеет ограниченное применение, в особенности для протонных растворителей
δ	Называется также параметром растворимости (параметром Гильдебранда); эта величина характеризует растворимость неэлектролитов и является мерой энергии, необходимой для образования в данном растворителе полости с размерами, соответствующими переходному состоянию для молекулы растворенного вещества
S	Вычисляется из уравнения $\lg(k_S/k_E) = SR$, где k_S — константа скорости (константа равновесия) или функция смещения определенной полосы поглощения в спектрах в данном растворителе; k_E — соответствующие величины, найденные для спектра в абсолютном этаноле; R является мерой чувствительности системы к изменению растворителя

I.Д.2. Параметр Z некоторых растворителей (табл. 10)

Таблица 10

Название	Номер [a]	Z, ккал/моль
Бензол	137	54,0
Фенетол	175	58,9
2,2,4-Триметилпентан	182	60,1
Глим	107	62,1
Гексаметилфосфорамид	156	62,8
Хлороформ	12	63,2
Пиридин	111	64,0
Дихлорметан	16	64,2
Ацетон	68	65,7
N,N-Диметилацетамид	98	66,9
N,N-Диметилформамид	75	68,5
Диметилсульфоксид	56	71,1
Ацетонитрил	40	71,3
трет-Бутиловый спирт	104	71,3
2-Пропанол	78	76,3
Сульфолан	94	77,5
1-Бутанол	100	77,7
N-Метилацетамид	76	77,9
1-Пропанол	77	78,3
Уксусная кислота	47	79,2
Этанол	55	79,6
95%-ный этанол	—	81,2
Формамид	21	83,3
Метанол	23	83,6
Этиленгликоль	57	85,1
Вода	216	94,6

[a] Номера соединений указаны в соответствии с табл. 1.

I.Д.3. Корреляция эмпирических параметров растворителей с величинами Z при 25 °С

Уравнения и параметры, приведенные в табл. 11, выведены из а) корреляционных данных для параметра E_T [28] и б) корреляционных данных для параметра δ [30].

Таблица 11

а) $y=aZ-b$			б) $y=cZ-d$		
y	*a*	*b*	*y*	*c*	*d*
E_T	0,795	10,92	E_T	0,870	12,07
$\lg k_{ион}$	0,142	14,31	δ	0,278	8,97
Ω	0,0122	0,207	*Y*	0,146	13,45
S	0,0107	0,851	*S*	0,0128	1,037

I.E. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riddick J. A., Bunger W. B.*, Organic Solvents, Techniques of Chemistry, Volume II, Wiley-Interscience, New York, 1971. Продолжение серии: Technique of Organic Chemistry, Technique of Inorganic Chemistry.
2. High-Purity research and reference standards. Bulletin 522, Chemical Department, Phillips Petroleum Co. (Bartlesville, Okla.).
3. *Scheflan L., Jacobs M. B.*, The Handbook of Solvents, D. Van Nostrand, New York, 1953.
4. *Lagowski J. J.*, Ed., The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Vols. 1, 2, 3, Academic Press, New York, 1966, 1967, 1970.
5. *Waddington T. C.*, Non-Aqueous Solvent Systems, Academic Press, New York, 1965.
6. *Mellan I.*, Handbook of Solvents, Vol. 1, Reinhold Publishing Corp., New York, 1957.
7. Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., CRC, Cleveland, 1969.
8. Organic Solvents, 2nd ed., Technique of Organic Chemistry, Vol. VII, Interscience, New York, 1955.
9. *Nelson R., Jr., Lide D., Jr., Maryott A.*, Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase, NSRDS-NBS 10, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1967.
10. *McClellan A. L.*, Table of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman, San Francisco, 1963.
11. *Maryott A., Smith E.*, Table of Dielectric Constants of Pure Liquids, NBS Circular 514, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1951.
12. Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., CRC Press, Cleveland, 1970, p. 148.
13. *Pedersen C. J.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 7017 (1967); **92**, 386, 391 (1970).
14. *Frensdorff H. K.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 600 (1971).
15. *Lehn J., Sauvage J., Dietrich B.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2917 (1970).
16. *Christensen J. J., Hill J. O., Izatt R. M.*, Science, **174**, 459 (1971).
17. *Takaki U., Hogen Esch T. E., Smid J.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6760 (1971).
18. *Sam D. J., Simmons H. E.*, J. Am. Chem. Soc., 94, 4024 (1972).
19. *Machida K., Miyazawa T.*, Spec. Chim. Acta, **20**, 1865 (1964).
20. *Gillespie R. J.*, Accts. Chem. Res., **1**, 202 (1968).
21. *Olah G. A.*, Science, **168**, 1298 (1970).
22. *Baum K.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2927 (1970).
23. *Gramstad T.*, Tidssker. Kjemi, Bergvesen Met., **19**, 62 (1959); C. A., **54**, 12739 (1960).
24. *Tiers G. van Dyke*, пат. США 3427336.
25. *Hansen R. L.*, J. Org. Chem. **30**, 4322 (1965).
26. *A. Streitwieser, et al.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1598 (1968).
27. *Kosower E. J.*, An Introduction to Physical Organic Chemistry, Part 2, Wiley, New York, 1968.
28. *Reichardt C.*, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **4**, 29 (1965).
29. *Dack M.*, Chem. Britain, **5**, 347 (1970).
30. *Herbrandson H., Newfield F. R.*, J. Org. Chem., **31**, 1140 (1966).

II. АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

В табл. 12 и 13 приведены свойства двойных и тройных азеотропных смесей, образуемых жидкостями, перечисленными в табл. 1, при 760 мм рт. ст. Следует отметить, что многочисленные литературные данные об азеотропных смесях (процентном составе, температурах кипения) обнаруживают большие расхождения. Сведения о температурах кипения азеотропов значительно более надежны, чем о процентном составе, однако и к ним следует относиться с осторожностью. Для ряда смесей удалось найти одинаковые данные в двух, трех или четырех публикациях, но, как правило, невозможно было установить, не взяты ли эти сведения из одного и того же оригинального источника. Наиболее надежные данные о свойствах азеотропных смесей приведены в «Aseotropic Data» (т. I, II) *; большинство величин, перечисленных в табл. 12

* Серии «Advances in Chemistry» (№ 6, № 35, American Chemical Society, Washington, D. C., 1952, 1962).

II.А. ДВОЙНЫЕ АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

Таблица 12[a]

№	Компоненты	Т. кип., °С	Состав, %
139 57	Анилин Этиленгликоль	181	76 24
45 101	Ацетальдегид Этиловый эфир	20	76 24
68 216	Ацетон Вода	56	88 12
68 146	Ацетон Гексан	50	59 41
68 170	Ацетон Гептан	56	90 10
68 42	Ацетон 1,1-Дихлорэтан	58	30 70
68 23	Ацетон Метанол	56	88 12
68 71	Ацетон Метилацетат	55	48 52
68 121	Ацетон Пентан	33	20 80
68 25	Ацетон Сероуглерод	39	33 67
68 12	Ацетон Хлороформ	65	21 79
68 73	Ацетон 1-Хлорпропан	46	15 85
68 143	Ацетон Циклогексан	53	67 33
68 114	Ацетон Циклопентан	41	36 64
68 7	Ацетон Четыреххлористый углерод	56	88 12
40 137	Ацетонитрил Бензол	73	34 66
40 216	Ацетонитрил Вода	77	84 16
40 43	Ацетонитрил 1,2-Дихлорэтан	79	49 51
40 23	Ацетонитрил Метанол	63	81 19
40 7	Ацетонитрил Четыреххлористый углерод	65	17 83
40 55	Ацетонитрил Этанол	73	44 56
40 93	Ацетонитрил Этилацетат	75	23 77
161 216	Бензиловый спирт Вода	100	9 91
137 102	Бензол 2-Бутанол	79	85 15
137 104	Бензол *трет*-Бутиловый спирт	74	63 37
137 216	Бензол Вода	69	91 9
137 170	Бензол Гептан	80	99 1
137 43	Бензол 1,2-Дихлорэтан	80	85 15
137 103	Бензол Изобутиловый спирт	79	92 8
137 23	Бензол Метанол	58	61 39
137 89	Бензол Метилэтилкетон	78	62 38
137 22	Бензол Нитрометан	79	87 13
137 77	Бензол 1-Пропанол	77	83 17
137 78	Бензол 2-Пропанол	72	66 34
137 143	Бензол Циклогексан	78	55 45

Продолжение

№	Компоненты	Т. кип., °С	Состав, %
137	Бензол	68	68
55	Этанол		32
100	1-Бутанол	93	57
216	Вода		43
100	1-Бутанол	68	3
146	Гексан		97
100	1-Бутанол	94	18
170	Гептан		82
100	1-Бутанол	115	44
41	1,2-Дибромэтан		56
100	1-Бутанол	98	29
22	Нитрометан		71
100	1-Бутанол	119	70
111	Пиридин		30
100	1-Бутанол	110	32
27	Тетрахлорэтилен		68
100	1-Бутанол	106	28
159	Толуол		72
100	1-Бутанол	87	3
28	Трихлорэтилен		97
100	1-Бутанол	80	10
143	Циклогексан		90
102	2-Бутанол	87	73
216	Вода		27
102	2-Бутанол	97	57
27	Тетрахлорэтилен		43
102	2-Бутанол	95	55
159	Толуол		45
102	2-Бутанол	76	18
143	Циклогексан		82
104	*трет*-Бутиловый спирт	80	88
216	Вода		12
104	*трет*-Бутиловый спирт	64	22
146	Гексан		78
104	*трет*-Бутиловый спирт	45	7
25	Сероуглерод		93
104	*трет*-Бутиловый спирт	72	37
143	Циклогексан		63
104	*трет*-Бутиловый спирт	71	17
7	Четыреххлористый углерод		83
146	Гексан	62	94
216	Вода		6
146	Гексан	50	74
23	Метанол		26
146	Гексан	52	39
71	Метилацетат		61
146	Гексан	62	79
22	Нитрометан		21
146	Гексан	66	96
77	1-Пропанол		4
146	Гексан	63	77
78	2-Пропанол		23
146	Гексан	63	46
90	Тетрагидрофуран		54
170	Гептан	79	87
216	Вода		13
170	Гептан	59	46
23	Метанол		54
170	Гептан	57	4
71	Метилацетат		96
170	Гептан	96	75
111	Пиридин		25
15	Дибромметан	76	62
55	Этанол		38
92	1,4-Диоксан	88	82
216	Вода		18
92	1,4-Диоксан	100	43
22	Нитрометан		57

Продолжение

№	Компоненты	Т. кип., °С	Состав, %	№	Компоненты	Т. кип., °С	Состав, %
92 77	1,4-Диоксан 1-Пропанол	95	45 55	20 78	Иодметан 2-Пропанол	42	98 2
16 216	Дихлорметан Вода	39	98 2	23 71	Метанол Метилацетат	54	18 82
16 23	Дихлорметан Метанол	38	93 7	23 181	Метанол Октан	63	68 32
16 101	Дихлорметан Этиловый эфир	41	70 30	23 121	Метанол Пентан	31	7 93
42 55	1,1-Дихлорэтан Этанол	55	86 14	23 19	Метанол Тетрахлорэтилен	64	64 36
43 23	1,2-Дихлорэтан Метанол	60	65 35	23 159	Метанол Толуол	64	71 29
43 78	1,2-Дихлорэтан 2-Пропанол	73	61 39	23 28	Метанол Трихлорэтилен	69	38 62
43 28	1,2-Дихлорэтан Трихлорэтилен	82	61 39	71 216	Метилацетат Вода	56	95 5
43 55	1,2-Дихлорэтан Этанол	71	63 27	71 121	Метилацетат Пентан	34	12 88
103 216	Изобутиловый спирт Вода	90	67 33	89 216	Метилэтилкетон Вода	73	89 11
103 43	Изобутиловый спирт 1,2-Дихлорэтан	83	6 94	89 146	Метилэтилкетон Гексан	64	30 70
103 159	Изобутиловый спирт Толуол	101	45 55	89 78	Метилэтилкетон 2-Пропанол	78	68 32
103 27	Изобутиловый спирт Трихлорэтилен	85	9 91	18 216	Муравьиная кислота Вода	100	74 26
103 143	Изобутиловый спирт Циклогексан	78	14 86	18 159	Муравьиная кислота Толуол	86	50 50
103 7	Изобутиловый спирт Четыреххлористый углерод	76	5 95	22 216	Нитрометан Вода	84	76 24
20 23	Иодметан Метанол	38	96 4	22 77	Нитрометан 1-Пропанол	90	48 52
				22 78	Нитрометан 2-Пропанол	79	28 72

Продолжение

№	Компоненты	Т. кип., °C	Состав, %
22	Нитрометан	97	55
159	Толуол		45
22	Нитрометан	81	20
28	Трихлорэтилен		80
189	Нонан	95	60
216	Вода		40
181	Октан	90	74
216	Вода		26
121	Пентан	35	99
216	Вода		1
121	Пентан	36	6
78	2-Пропанол		94
111	Пиридин	94	58
216	Вода		42
111	Пиридин	113	49
28	Тетрахлорэтилен		51
111	Пиридин	110	22
159	Толуол		78
77	1-Пропанол	88	72
216	Вода		28
77	1-Пропанол	94	48
27	Тетрахлорэтилен		52
77	1-Пропанол	93	49
159	Толуол		51
77	1-Пропанол	82	17
28	Трихлорэтилен		83
78	2-Пропанол	80	88
216	Вода		12
78	2-Пропанол	82	81
27	Тетрахлорэтилен		19
78	2-Пропанол	76	30
28	Трихлорэтилен		70
25	Сероуглерод	44	98
216	Вода		2
25	Сероуглерод	36	35
16	Дихлорметан		65
25	Сероуглерод	46	94
42	1,1-Дихлорэтан		6
25	Сероуглерод	38	86
23	Метанол		14
25	Сероуглерод	40	70
71	Метилацетат		30
25	Сероуглерод	46	84
89	Метилэтилкетон		16
25	Сероуглерод	43	83
18	Муравьиная кислота		17
25	Сероуглерод	44	90
22	Нитрометан		10
25	Сероуглерод	36	11
121	Пентан		89
25	Сероуглерод	46	95
77	1-Пропанол		5
25	Сероуглерод	41	92
78	2-Пропанол		8
25	Сероуглерод	42	91
55	Этанол		9
25	Сероуглерод	46	97
93	Этилацетат		3
25	Сероуглерод	34	1
101	Этиловый эфир		99
25	Сероуглерод	39	63
70	Этилформиат		37
27	Тетрахлорэтилен	88	84
216	Вода		16
159	Толуол	85	80
216	Вода		20
38	1,1,2-Трихлорэтан	86	84
216	Вода		16
28	Трихлорэтилен	73	95
216	Вода		5
47	Уксусная кислота	80	2
137	Бензол		98

Продолжение

№	Компоненты	Т. кип., °С	Состав, %
47	Уксусная кислота	118	95
132	Бромбензол		5
47	Уксусная кислота	120	43
100	1-Бутанол		57
47	Уксусная кислота	92	33
170	Гептан		67
47	Уксусная кислота	95	16
15	Дибромметан		84
47	Уксусная кислота	114	55
41	1,2-Дибромэтан		45
47	Уксусная кислота	119	80
92	1,4-Диоксан		20
47	Уксусная кислота	138	51
111	Пиридин		49
47	Уксусная кислота	107	39
27	Тетрахлорэтилен		61
47	Уксусная кислота	101	28
159	Толуол		72
47	Уксусная кислота	86	4
28	Трихлорэтилен		96
47	Уксусная кислота	80	2
143	Циклогексан		98
47	Уксусная кислота	76	2
7	Четыреххлористый углерод		98
12	Хлороформ	56	97
216	Вода		3
12	Хлороформ	60	72
136	Гексан		28
12	Хлороформ	53	87
23	Метанол		13
12	Хлороформ	65	77
71	Метилацетат		23
12	Хлороформ	80	17
89	Метилэтилкетон		83
12	Хлороформ	59	93
55	Этанол		7
143	Циклогексан	70	92
216	Вода		8
143	Циклогексан	80	75
92	1,4-Диоксан		25
143	Циклогексан	75	50
43	1,2-Дихлорэтан		50
143	Циклогексан	45	63
23	Метанол		37
143	Циклогексан	55	17
71	Метилацетат		83
143	Циклогексан	70	73
53	Нитрометан		27
143	Циклогексан	75	81
77	1-Пропанол		19
143	Циклогексан	69	68
78	2-Пропанол		32
143	Циклогексан	65	69
55	Этанол		31
143	Циклогексан	72	44
93	Этилацетат		56
7	Четыреххлористый углерод	66	96
216	Вода		4
7	Четыреххлористый углерод	75	83
43	1,2-Дихлорэтан		17
7	Четыреххлористый углерод	56	79
23	Метанол		21
7	Четыреххлористый углерод	74	71
89	Метилэтилкетон		29
7	Четыреххлористый углерод	67	82
18	Муравьиная кислота		18
7	Четыреххлористый углерод	71	83
22	Нитрометан		17

Продолжение

№	Компоненты	Т. кип., °C	Состав, %	№	Компоненты	Т. кип., °C	Состав, %
7	Четыреххлористый углерод	73	89	55	Этанол	76	71
77	1-Пропанол		11	22	Нитрометан		29
7	Четыреххлористый углерод	69	82	55	Этанол	61	25
78	2-Пропанол		18	121	Пентан		75
7	Четыреххлористый углерод	65	84	55	Этанол	77	68
55	Этанол		16	159	Толуол		32
7	Четыреххлористый углерод	75	57	55	Этанол	71	27
93	Этилацетат		43	28	Трихлорэтилен		73
55	Этанол	78	96	55	Этанол	72	26
216	Вода		4	93	Этилацетат		74
55	Этанол	58	21	93	Этилацетат	71	92
146	Гексан		79	216	Вода		8
55	Этанол	72	48	93	Этилацетат	62	51
170	Гептан		52	23	Метанол		49
55	Этанол	41	3	93	Этилацетат	76	75
20	Иодметан		97	78	2-Пропанол		25
55	Этанол	75	34	70	Этилформиат	51	84
89	Метилэтилкетон		66	23	Метанол		16
				101	Этиловый эфир	34	99
				216	Вода		1
				101	Этиловый эфир	33	68
				121	Пентан		32

[a] Все азеотропные смеси, в состав которых входит вода, перечислены в алфавитном порядке по органическим компонентам [везде вода (216) — второй компонент смеси]. — *Прим. перев.*

II.Б. ТРОЙНЫЕ АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

Таблица 13[a]

№	Компоненты	Т. кип., °C	Состав, %	№	Компоненты	Т. кип., °C	Состав, %
68	Ацетон	47	31	68	Ацетон	52	44
146	Гексан		60	23	Метанол		16
23	Метанол		14	143	Циклогексан		40
68	Ацетон	54	6	68	Ацетон	38	24
23	Метанол		17	25	Сероуглерод		75
71	Метилацетат		77	216	Вода		1
68	Ацетон	58	30	68	Ацетон	60	38
23	Метанол		23	12	Хлороформ		58
12	Хлороформ		47	216	Вода		4

Продолжение

№	Компоненты	Т. кип., °C	Состав, %
68	Ацетон		24
12	Хлороформ	63	65
55	Этанол		11
40	Ацетонитрил		23
137	Бензол	66	69
216	Вода		8
40	Ацетонитрил		21
28	Трихлорэтилен	67	73
216	Вода		6
40	Ацетонитрил		44
55	Этанол	73	55
216	Вода		1
137	Бензол		48
100	1-Бутанол	77	4
143	Циклогексан		48
137	Бензол		88
102	2-Бутанол	38	5
216	Вода		7
137	Бензол		71
104	*трет*-Бутиловый спирт	67	21
216	Вода		8
137	Бензол		42
103	Изобутиловый спирт	81	8
143	Циклогексан		50
137	Бензол		65
89	Метилэтилкетон	68	26
216	Вода		9
137	Бензол		82
77	1-Пропанол	69	9
216	Вода		9
137	Бензол		72
78	2-Пропанол	66	20
216	Вода		8
137	Бензол		11
143	Циклогексан	65	59
55	Этанол		30
137	Бензол		74
55	Этанол	65	19
216	Вода		7
100	1-Бутанол		3
146	Гексан	62	78
216	Вода		19
100	1-Бутанол		8
170	Гептан	78	51
216	Вода		41
100	1-Бутанол		15
181	Октан	86	25
216	Вода		60
100	1-Бутанол		12
111	Пиридин	109	21
159	Толуол		67
106	*трет*-Бутиловый спирт		21
143	Циклогексан	65	71
216	Вода		8
106	*трет*-Бутиловый спирт		12
7	Четыреххлористый углерод	65	85
216	Вода		3
146	Гексан		59
23	Метанол	45	14
71	Метилацетат		27
146	Гексан		77
89	Метилэтилкетон	55	22
216	Вода		1
146	Гексан		85
55	Этанол	56	12
216	Вода		3
170	Гептан		61
55	Этанол	69	33
216	Вода		6
43	1,2-Дихлорэтан		73
78	2-Пропанол	70	19
216	Вода		8
43	1,2-Дихлорэтан		77
55	Этанол	68	16
216	Вода		7

Продолжение

№	Компоненты	Т. кип., °С	Состав, %
23	Метанол		18
71	Метилацетат	51	49
143	Циклогексан		33
23	Метанол		15
12	Хлороформ	53	81
216	Вода		4
77	1-Пропанол		10
143	Циклогексан	67	82
216	Вода		8
77	1-Пропанол		11
7	Четыреххлористый углерод	65	84
216	Вода		5
78	2-Пропанол		1
89	Метилэтилкетон	73	88
216	Вода		11
78	2-Пропанол		38
159	Толуол	76	49
216	Вода		13
78	2-Пропанол		29
143	Циклогексан	64	74
216	Вода		7
25	Сероуглерод		93
55	Этанол	41	5
216	Вода		2
159	Толуол		51
55	Этанол	74	37
216	Вода		12
12	Хлороформ		91
55	Этанол	78	5
216	Вода		4
143	Циклогексан		60
89	Метилэтилкетон	64	35
216	Вода		5
7	Четыреххлористый углерод		86
55	Этанол	62	10
216	Вода		4
55	Этанол		8
93	Этилацетат	70	83
216	Вода		9
55	Этанол		14
89	Метилэтилкетон	73	75
216	Вода		11

[а] Все азеотропные смеси, в состав которых входит вода, перечислены в алфавитном порядке по органическим компонентам [везде вода (216) — третий компонент смеси]. — *Прим. перев.*

и 13, взято из этих изданий. Азеотропные смеси, для которых вообще не удалось найти согласованных данных, в таблицы не включены. Указатель двойных азеотропных смесей приведен в разд. I.Б.5. Номера, указанные в табл. 12 и 13, соответствуют номерам соединений в табл. 1.

III. ЭМПИРИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЕМ

III.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ НЕАССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ (ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД)

Табл. 14 позволяет быстро определить температуру кипения вещества при определенном давлении. Так, например, соединение, имеющее т. кип. 250 °С при 760 мм рт. ст., при 2 мм рт. ст. будет кипеть при 93 °С.

Таблица 14

Давление, мм рт. ст.	Температура, °C																			Давление, мм рт. ст.
760	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300	310	760
20	46	54	62	70	78	86	94	101	109	117	125	133	141	149	157	165	173	181	189	20
19	45	53	61	69	77	85	93	100	108	116	124	132	140	148	156	164	172	180	187	19
18	44	52	60	68	76	84	92	99	107	115	123	131	139	146	154	162	170	178	186	18
17	43	51	59	67	75	83	91	98	106	114	122	130	138	145	153	161	169	176	184	17
16	42	50	58	66	73	82	90	97	105	112	120	128	136	143	151	159	167	174	182	16
15	41	49	57	64	72	80	88	96	103	110	118	127	135	142	150	157	165	173	181	15
14	40	48	56	63	71	78	86	94	101	108	116	125	133	140	148	155	163	171	179	14
13	38	46	54	62	70	77	85	92	99	106	114	123	132	139	146	154	162	169	177	13
12	36	44	52	60	68	75	83	90	97	104	112	121	129	136	144	152	160	167	175	12
11	35	43	51	59	66	74	82	89	96	102	111	120	128	135	143	150	158	166	174	11
10	34	42	50	57	65	72	80	87	94	100	109	118	125	133	141	148	156	164	172	10
9	33	40	48	55	62	70	78	85	92	98	107	115	123	130	138	145	153	162	169	9
8	31	38	45	50	59	67	75	83	89	95	104	114	120	127	135	142	150	158	166	8
7	28	36	43	48	57	64	72	80	86	92	101	110	117	124	132	139	147	155	163	7
6	26	33	40	47	54	61	69	76	83	89	97	106	113	120	128	135	143	151	159	6
5	22	29	37	44	51	58	66	73	80	87	95	103	110	117	125	132	140	148	156	5
4	18	26	34	41	48	55	63	70	77	84	92	99	106	113	121	128	136	144	152	4
3	15	21	29	36	45	50	57	64	71	78	86	93	100	107	115	122	129	136	144	3
2	11	15	23	30	37	44	51	57	65	72	79	86	93	100	108	115	122	129	136	2
1	—1	6	13	20	27	33	40	47	54	60	67	74	81	87	94	101	107	114	120	1

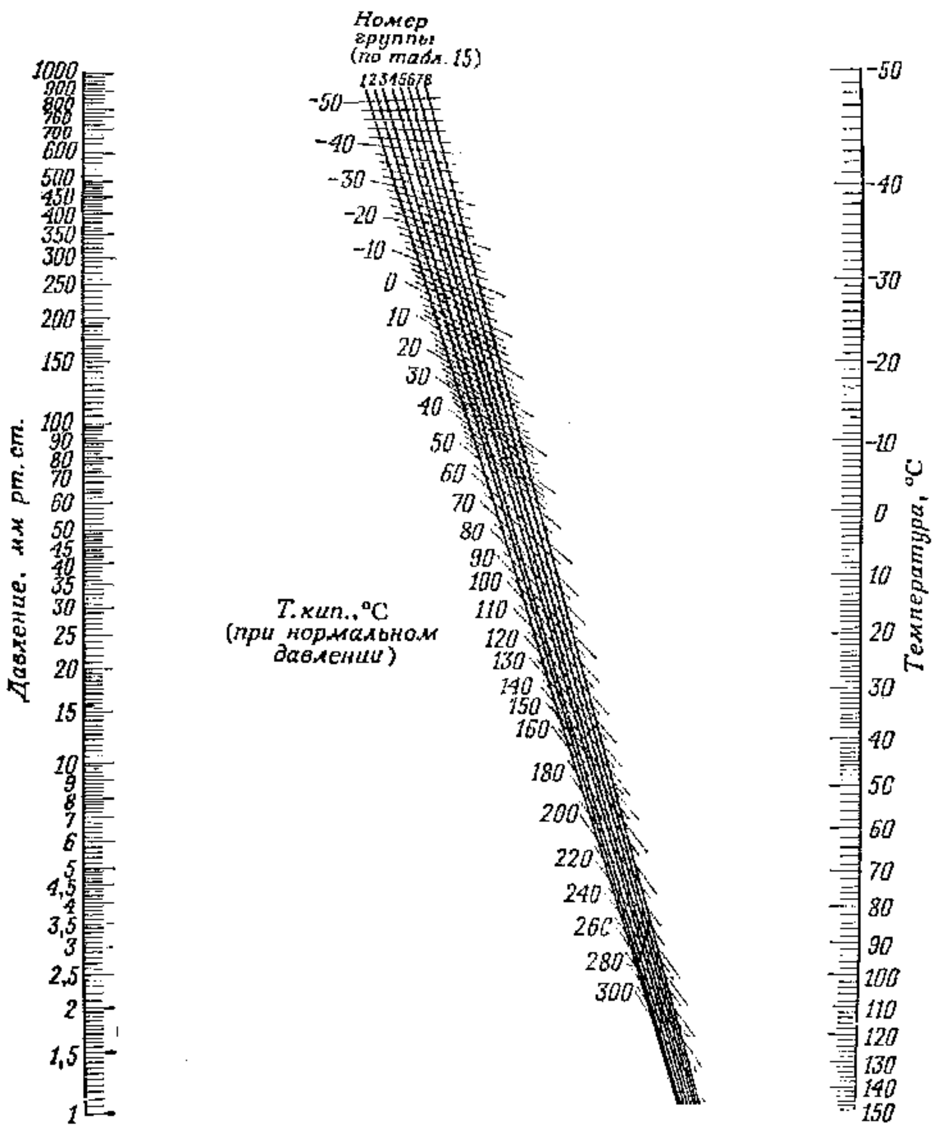


Рис. 1. Номограмма давление паров — температура.

III.Б. ЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Приведенное ниже уравнение используется для вычисления давления паров при определенной температуре *T*, однако его применение ограничено рядом веществ, для которых известны параметры *a* и *b*:

$$\lg p = -\frac{0{,}05223a}{T} + b.$$

Величины *a* и *b* для определения значений *p* (мм рт. ст.) при *T* (K) приведены, например, в [1].

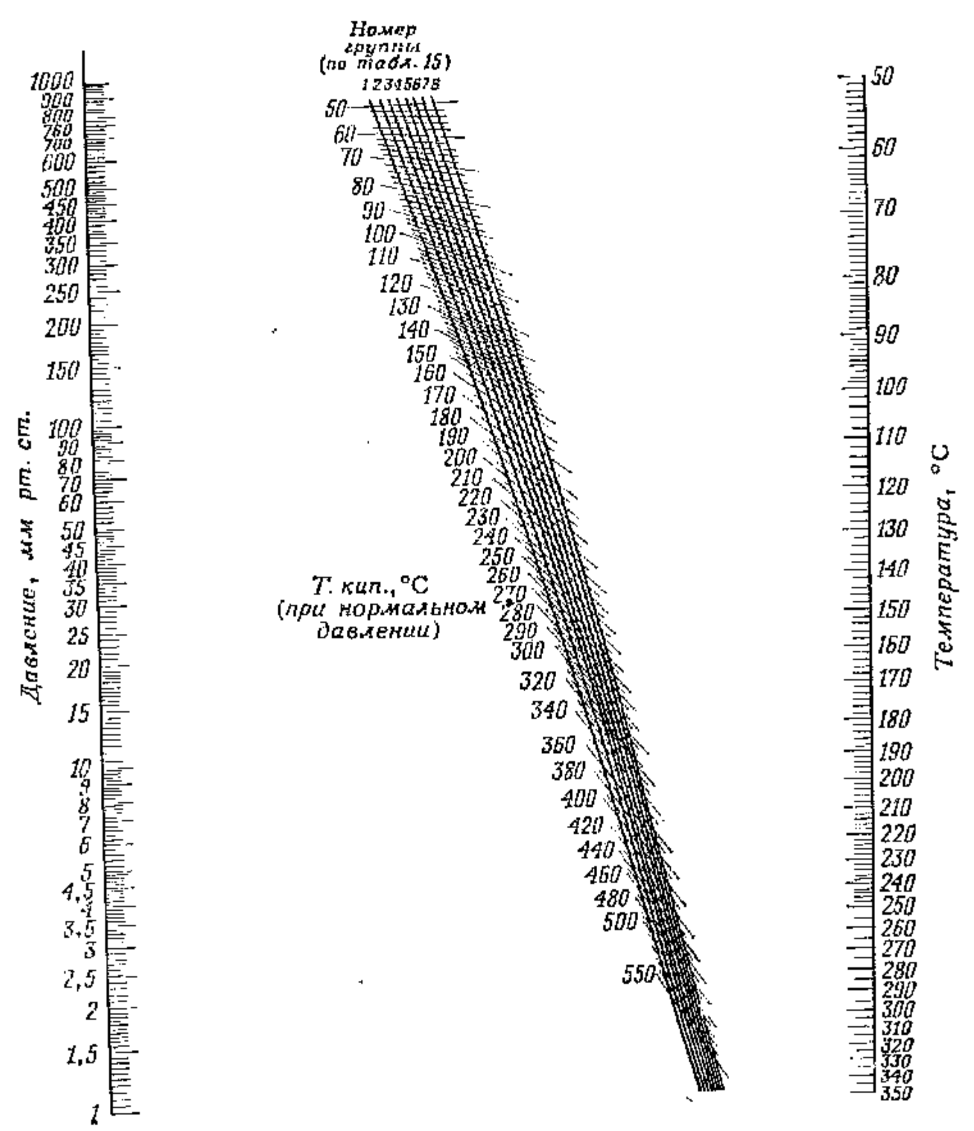


Рис. 2. Номограмма давление паров — температура.

Сравнительно недавно температуры кипения органических соединений при пониженных давлениях стали вычислять на ЭВМ с помощью программы, написанной на языке ФОРТРАН-IV. Программа использует справочные данные и уравнение Клаузиуса — Клапейрона и выдает на печать таблицу температур кипения в зависимости от давления паров. Описание программы опубликовано в статье [2].

III.В. НОМОГРАММЫ ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ — ТЕМПЕРАТУРА

Эти номограммы (рис. 1 и 2) взяты из книги [3]. При составлении номограмм использована классификация соединений по группам, приведенная в табл. 15.

Таблица 15

Группы соединений в номограммах на рис. 1 и 2

Группа 1

Антрахинон
Антрацен
Бутилэтилен
Сера однохлористая
Сероуглерод
Трихлорэтилен
Фенантрен

Группа 2

Бензальдегид
Бензонитрил
Бензофенон
Водород фтористый
Дибензилкетон
Диметилсилан
Камфора
Метилсалицилат
Метилэтилкетон
Нитротолуидины
Нитротолуолы
Сульфиды
Углеводороды
Углеводороды галогенированные
Углеводороды хлорированные
Углерода недокись
Углерода селеносульфид
Фосген
Фталевый ангидрид
Хинолин
Эфиры простые

Группа 3

Амины
Ацетальдегид
Ацетон
Водород цианистый
Диметиловый эфир
Метилбензоат
Метилэтиловый эфир
Муравьиная кислота
Нафтолы
Нитробензол
Нитрометан
Ртуть двухлористая
Тетранитрометан
Хлоранилины
Хлорциан
Этилена окись
Эфиры сложные

Группа 4

Ацетофенон
Гликольдиацетат
Диметиламин
Диметилоксалат
Крезолы
Метилформиат
Нитрозилхлорид
Серный ангидрид
Уксусная кислота
Циан
Этиламин

Группа 5

Аммиак
Бензиловый спирт
Метиламин
Пропионовая кислота
Фенол

Группа 6

Вода
Изомасляная кислота
Уксусный ангидрид

Группа 7

Бензойная кислота
Валериановая кислота
Гептановая кислота
Изокапроновая кислота
Масляная кислота
Метиловый спирт
Этиленгликоль

Группа 8

н-Амиловый спирт
Изоамиловый спирт
Изобутиловый спирт
н-Пропиловый спирт
Ртуть хлористая
Этиловый спирт

III.Г. ДИАГРАММА ДАВЛЕНИЕ — ТЕМПЕРАТУРА

Диаграмма давление — температура кипения (рис. 3) опубликована фирмой «Marybridge Chemical Co., Ltd. (Cornwall, England)».

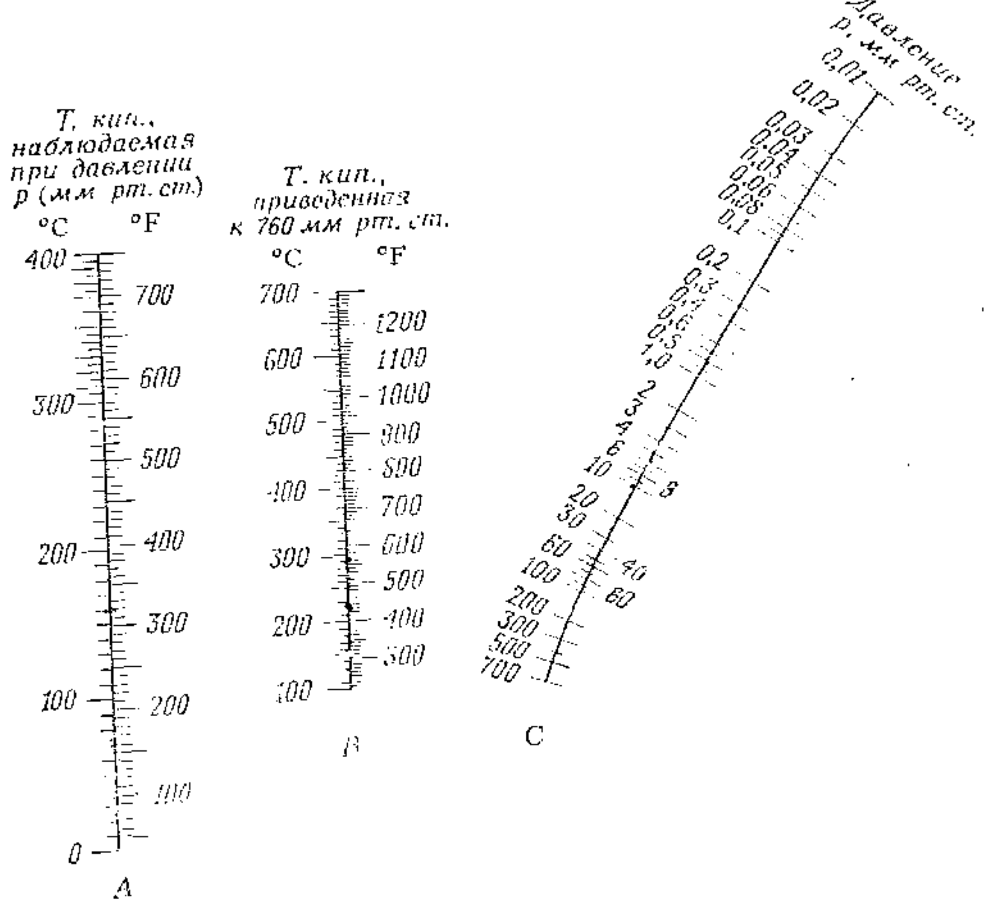


Рис. 3. Диаграмма давление — температура.

Чтобы температуру кипения при определенном давлении привести к 760 мм рт. ст., соединяют прямой линией соответствующие значения на шкалах *A* и *C*. Искомую величину температуры кипения считывают по шкале *B*. Если затем соединить прямой найденное значение температуры кипения с каким-либо значением давления на шкале *C*, то точка пересечения ее со шкалой *A* дает приближенную температуру кипения, соответствующую выбранному давлению.

III.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 46th ed., p. D-124; 50th ed., p. D-167.
2. *Kreiger A. G., Wallace C. K.*, J. Chem. Educ., 48, 457 (1971).
3. Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 38, 1946, p. 320.

IV. СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ

В табл. 16 использованы данные, опубликованные в справочных изданиях [1—5] (во многих случаях в табл. 16 величины вычислены с использованием данных, приведенных в этих изданиях).

В табл. 16 температуры кипения (т. кип.) и плавления (т. пл.) обычно указаны в градусах Цельсия (°C) при 1 атм (другие значения давления, в миллиметрах ртутного столба, приведены в скобках; «возг.» означает, что при этой температуре вещество возгоняется); плотность ρ имеет единицу измерения г/л при 0 °C (если единица измерения плотности — г/см³, это указано в таблице; в скобках приведены значения температуры, если ρ определена не при 0 °C); дипольные моменты μ даны в единицах Дебая для газообразного состояния; теплопроводность (ТП) приведена в единицах 10^{-6} кал·с$^{-1}$·см$^{-2}$/(°C/см) при 100 °F (37,8 °C); скорость распространения звука V измерена в единицах м/с при 0 °C; растворимость в воде S дана в граммах на 100 см³ воды при 1 атм и температуре, указанной в скобках («разл.» означает, что вещество при растворении разлагается). Основные сведения о растворимости газов в жидкостях имеются в статье [6]. Данные о вязкости и теплоемкости некоторых газов приведены в табл. 209.

IV.A. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mathenson Gas Data Book, 4th ed., The Matheson Company, Inc., New York, 1966.
2. *Nelson R., Lide D., Jr., Maryott A.*, Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase, NSRDS-NBS 10, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1967.
3. *Bergmann L.*, Der Ultraschall, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1954.
4. Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., CRC, Cleveland, 1969.
5. *Stephen H., Stephen T.*, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, Macmillan, New York, 1963.
6. *Battino R., Clever H.*, Chem. Rev., 66, 395 (1966).

V. СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Расплавы солей служат прекрасной средой для проведения реакций многих веществ, в том числе неорганических и органических газообразных и твердых соединений, металлов и окисей; кроме того, они могут использоваться в качестве бань для поддержания постоянной температуры. Известные к настоящему времени солевые системы позволяют перекрыть температурный диапазон более 1000 °C. Свойства расплавленных солевых систем подробно обсуждаются в следующих монографиях и статьях: общие сведения [1—6]; применение в органической химии [7, 8] (реакции обмена галогена в арилгалогенидах и другие реакции), [9] (расплавы органических солей), [10] (обзор); спектрофотометрия [11]. Кроме того, свойства расплавов солей детально рассмотрены в книге [12]. Бо́льшая часть приведенных ниже данных взята из этого издания.

Таблица 16

Газ	Формульный вес	T пл.	T кип.	[illegible]	μ	[illegible]	[illegible]	S
Азот	28,02	−210	−195	1,251	0	61,1	334	0,013 (25)
Азота двуокись	46,01	−11,3	21,2	1,45 г/см³ (20)	0,316	87 (55)		
Азота закись (N_2O)	44,02	−102	−89	1,98	0,167	36,1 (0)	263	0,135 (20)
Азота окись (NO)	30,01	−164	−152	1,34	0,153	64,1	324 (10)	0,067 (25)
Аллен	40,07	−136	−34,5	0,76	0			
Аммиак	17,03	−77,7	−33,35	0,771	1,47	61,6	445	32 (25)
Аргон	39,95	−189,2	−185,9	1,784	0	44,2	319	0,056 (25)
Ацетилен	26,04	−81,8	−83,6 (возг.)	1,17	0	53,7		8,5 (20)
Бор трехфтористый	67,81	−127,1	−100,3	2,99	0			32,2 (25, разл.)
Бор треххлористый	117,19	−107,3	12,5	1,349 г/см³ (11)	0			Разл.
Бромметан	94,95	−94	3,46	1,732 г/см³ (0)	1,80			1,32 (35)
Бутан	58,12	−138,3	−0,5	0,601 г/см³ (0)	0	40,9		1,96 (20)
Винилбромид	106,96	−140	15,8	1,49 г/см³ (20)	1,42			
Винилфторид	46,04	−161	−72	0,64 г/см³ (19)	1,43			
Винилхлорид	62,50	−160	−13,9	0,92 г/см³ (13)	1,45			
Водород	2,016	−257	−253	0,090	0	44,6	1284	$1,7\cdot10^{-}$[illegible] (25)
Водород бромистый	80,92	−86	−66	3,5	0,82	21,5	200	194 (25)
Водород иодистый	127,92	−51	−36	5,66	0,44		157	25 (−10)
Водород сернистый	34,08	−83	−60	1,54	0,97	35,8	259	0,38 (25)
Водород фтористый	20,01	−83	19,5	0,99 г/см³ (19,5)	1,82			∞
Водород хлористый	36,47	−114	−85	1,00	1,031	35,1	296	71,9 (20)
Водорода селенид	80,98	−64	−42	2 г/см³ (−42)				
Воздух	28,98	∼ −217	−194	1,29	—	64,2	331	2,2 (25)
Гексафторацетон	166,02	−122	−27,4					
Гелий	4,003	−272	−269	0,178	0	360	965	$2\cdot10^{-}$[illegible] (20)
Дейтерий	4,032	−254	−250	0,18	0	343	890	
		(121)						
Дейтерий бромистый	81,92			1,96 г/см³ (0)	0,8			

Дейтерий водистый	128,92				0,44			
Дейтерий сернистый	36,10							
Дейтерий фтористый	21,02		18,5					
Дейтерий хлористый	37,47	−115	−81,6		1,085	38 (27)		
Диборан	27,67	−92,5	−165	0,47 г/см³ (−120)	0			
Диметиламин	45,08	−92	6,9	0,68 г/см³ (0)	1,03			
Диметиловый эфир	46,07	−141	−24,8	2,1	1,30			
Изобутен	56,11	−140	−6,9	2,58	0,5			
Кислород	32,00	−219	−183	1,43	0	65,9	316	0,004 (25)
Криптон	83,80	−157	−153	3,65	0	23,6		0,014 (25)
Кремний четырехфтористый (тетрафторсилан)	104,09	−95 (возг.)	−65 (1810)	4,69	0		167	
Ксенон	131,30	−112	−108	5,65	0			0,064 (20)
Метан	16,04	−183	−162	0,71	0	85,5	430	0,002 (25)
Метиламин	31,06	−92,5	−6,45	0,7 г/см³ (−11)	1,31			40 (60)
Метилацетилен	40,07	−103	−23	1,82	0,781			
Метилмеркаптан	48,10	−121	5,96	0,87 г/см³ (20)	1,52			2,4
Неон	20,18	−249	−246	0,90	0	118	430	0,091 (20)
Никеля карбонил	170,75	−25	43,2	1,32 г/см³ (17)				
Нитрозилхлорид	65,47	−61,5	−5,8	2,99	1,9			
Озон	47,998	−192	−112	2,14	0,53			0,001 (27)
Пропан	44,10	−188	−42,1	0,59 г/см³ (−45)	0,084	45,5		0,008 (20)
Пропилен	42,08	−185	−47,7	1,92	0,366			0,041 (20)
Сера четырехфтористая	108,07	−121	−40	1,92 г/см³ (−73)	0,632			
Сера шестифтористая	146,07	−50,8 (32)	−63,8 (возг.)	6,6	0			
Серы двуокись	64,07	−75,5	−10,0	2,96	1,63	20,5 (0)	213	8,3 (25)
Силан	32,12	−185	−112	1,4	0			
Сульфурил фтористый	102,07	−137	−55	3,72	1,12			
Триметиламин	59,11	−117	2,9	0,66 г/см³ (0)	0,612			

Продолжение

Газ	Формульный вес	Т. пл.	Т. кип.	ρ (0°C)	μ	ТП	V	S
Тритий	6,032				0			
Углерод четырехфтористый	88,01	−184	−128	3,034	0			0,001 (25)
Углерода двуокись	44,01	−5 (5 атм)	−78,5 (возг.)	1,98	0	41,7	259	0,1 (23)
Углерода окись	28,01	−207	−191	1,25	0,10	62,0	338	0,003 (25)
Углерода сероокись (COS)	60,07	−138	−50	1,24 г/см³ (−87)	0,72			
Углерода фторокись (COF_2)	66,01	−114	−83	1,14 г/см³ (−114)	0,95			Разл.
Фосген	98,93	−128	7,6	1,38 г/см³ (20)	1,17			
Фосфин	34,00	−133	−88	1,49	0,58			
Фтор	38,00	−220	−188	1,7	0	59,2		
Фторметан	34,03	−142	−78	0,58 г/см³ (20)	1,85			
Фтороформ	70,02	−160	−84	1,52 г/см³ (−100)	1,65			
Хлор	70,91	−101	−34,6	3,214	0	21,9	206	0,63 (25)
Хлорметан	50,49	−97	−24,2	2,25	1,87	16		0,066 (20)
Хлорэтан	64,52	−138,7	13,1	0,903 г/см³ (15)	2,0	16		0,6 (18)
Циан	52,04	−28	−21,17	0,95 г/см³ (−21)	0			
Циан хлористый	61,48	−6,9	12,66	1,186	2,80			
Циклобутан	56,10	−50	13	0,703 г/см³ (0)				
Циклопропан	42,08	−126,6	−33	1,88	0			
Этан	30,07	−183	−88,6	1,36	0	54,6	308 (10)	0,001 (25)
Этиламин	45,09	−81	16,6	0,689 г/см³ (15)	1,22	39,7		
Этилен	28,05	−170	−104	1,26	0	52,1	317	0,02 (21)
Этилена окись	44,05	−111	10,7	0,88 г/см³ (10)	1,89			

V.A. ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ СОЛИ

V.A.1. Температуры плавления четвертичных аммониевых солей $R_4N^+X^-$ (табл. 17)

Таблица 17

X	R				
	н-Pr	*н*-Bu	*н*-пентил	*изо*-пентил	*н*-гексил
I	280 (разл.)	147	135	147	105
Br	252	118	101		101
ClO_4	238	214	118	119	107
NO_2			97		
NO_3	260 (разл.)	121	116	132	69
CNS		127	50	105	
Пикрат	120		74	90	
Бензоат					25 [a]

[a] По данным статьи [13]; расплав этой соли характеризуется величиной *Y*, равной −0,39 (*Y* — эмпирический параметр растворителя Уинстейна).

V.A.2. Свойства неорганических солей

В табл. 18 температуры плавления (т. пл.) и кипения (т. кип.) указаны в градусах Цельсия (°C) при 1 атм; значения температуры *t* при коэффициенте преломления n_D — также в градусах Цельсия; *C* — криоскопическая постоянная ($°C \cdot моль^{-1} \cdot кг^{-1}$). Известные значения диэлектрической проницаемости для некоторых расплавов солей: AgCl (6,44);

Таблица 18

Соль	Т. пл.	Т. кип.	n_D (*t*)	*C*
AgBr	430	1533		
AgCl	455	1557		
AgCN	350			
AgF	435	(1147)		
AgI	552	1504		
$AgNO_3$	210	Разл. выше 212	1,660 (300)	27
$AlBr_3$	97,5	257		
AlI_3	191	386		
$AsBr_3$	31,2	221		
$BeCl_2$	405	547		
BiI_3	43	210		
CaF_2	1418	(2509)		
$Ca(NO_3)_2$	561	Разл. выше 561		
$CsNH_2$	262			
$CuCl_2$	498	537 (разл.)		
$GaCl_3$	77,5	200		
GaI_3	10	346		
KBr	734	1383	1,436 (900)	39,3
KCl	772	1407	1,379 (900)	25,4
$KClO_4$	610	400 (разл.)		
KCN	635			

Продолжение

Соль	Т. пл.	Т. кип.	n_D (t)	C
KCNS	360		1,537 (300)	12,8
KF	856	1502	1,28 (900)	21,9
KI	685	1324		52,4
KNH_2	330			
KNO_2	440	350 (разл.)	1,356 (600)	
KNO_3	337	Разл. выше 340	1,426 (300)	31
KOAc	295			
KO_2CH	167,5			
KOH	360			22,5
K_2SO_4	1074		1,388 (900)	68,8
LiBr	547	1310	1,60 (570)	27,7
LiCl	610	1382	1,501 (600)	13,8
$LiClO_4$	236	430 (разл.)		
LiF	845	1681	1,32 (950)	10,0
LiI	449	1171		41,8
$LiNO_3$	254	600 (разл.)	1,467 (300)	5,93
LiOAc	280			
LiOH	462	924 (разл.)		5,27
Li_2SO_4	859		1,452 (900)	142,0
Na_3AlF_6	1000		1,290 (1000)	
NaBr	747	1392	1,486 (900)	34,1
NaCl	808	1465	1,320 (900)	20,0
$NaClO_4$	482			
NaCN	562	1497		16,3
NaCNS	323			9,4
NaF	995	1704	1,25 (1000)	16,7
NaI	662	1304		46,0
$NaNH_2$	208			
$NaNO_2$	271	Разл. выше 320	1,416 (300)	
$NaNO_3$	310	380 (разл.)	1,431 (300)	16
NaO_2CH	300			
NaOH	318	1390		18,3
Na_2SO_4	884		1,395 (900)	66,4
NH_4CNS	87,7			
NH_4NO_3	169			24,0
PI_3	61,5			
PtF_6	56,7			
RuO_4	25	(100 разл.)		
$SbBr_3$	96,6	(288)		
$SbCl_3$	73,2	221		
SbF_3	290	376		
$SnBr_4$	30	205		
$SnCl_2$	247	623		
$TiBr_4$	38,5	230		
TiI_4	150	377		
$TiCl_3$	25	77 (разл.)		
$ZnCl_2$	283	732	1,588 (320)	
ZnF_2	872	1502		

AgBr (5,91); хлориды, бромиды, иодиды щелочных металлов (~3); $LiNO_3$ (2,5); $NaNO_3$ (1,9); KNO_3 (1,45); $AgNO_3$ (1,52). Диметилсульфон $(CH_3)_2SO_2$ (т. пл. 108 °С, т. кип. 218 °С) используется в виде расплава индивидуально и как разбавитель в расплавах солей [14].

V.A.3. Расплавы гидратов солей

Данные, приведенные в табл. 19, взяты из статей [15, 16].

Таблица 19

Соединение	Т. пл., °С
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	30,2
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	42,7
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	29,9
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	89,9

V.Б. ДВОЙНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СМЕСИ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ (ТАБЛ. 20)

Таблица 20

T, °С	A—B	мол. % B	T, °С	A—B	мол. % B
82,5	$AgNO_3 - TlNO_3$	48	260	NaBr — NaOH	78
123,5	KCNS — NaCNS	70	285	KBr — AgBr	68
125	$LiNO_3 - KNO_3$	44	287	$KNO_3 - Ba(NO_3)_2$	12,4
128	$KCl - AlCl_3$	67	295	$NaNO_3 - NaCl$	6,4
131	$KNO_3 - AgNO_3$	62	300	NaCNS — NaCl	6,0
133,5	$LiNO_3 - KNO_3$	59	348	KBr — LiBr	60
140	KNO_3 — NaCNS	30,5	361	LiCl — KCl	41,5
145	$KNO_3 - NaNO_2$	51,5	388	$CdCl_2 - KCl$	62
150	KCl — CuCl	65	432	$ZnCl_2 - KCl$	68,5
164	$NaNO_3 - TlNO_3$	76,5	450	LiCl — KCl	40
170	NaOH — KOH	50,6	453	LiBr — LiF	33
173	$LiNO_3 - AgNO_3$	76	485	LiCl — LiF	29
193	$LiNO_3 - NaNO_3$	46	492	LiF — KF	48
217	$KNO_3 - Pb(NO_3)_2$	23,4	500	$NaCl - CaCl_2$	52
218	NaOH — LiOH	27	535	$Li_2SO_4 - K_2SO_4$	20
220	$KNO_3 - NaNO_3$	50	710	$Na_2CO_3 - K_2CO_3$	44
242	$CuCl - ZnCl_2$	88			

V.B. ТРОЙНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СМЕСИ С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ПЛАВЛЕНИЯ (ТАБЛ. 21)

Таблица 21

T, °С	A—B—C	Состав, мол. %
86	$LiNO_3 - NH_4NO_3 - NH_4Cl$	25,8—66,7—7,5
120	$LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3$	30—17—53
142	$KNO_3 - NaNO_3 - NaNO_2$	44,2—6,9—48,9
188	KCl — TlCl — AgCl	7—37—56

Продолжение

T, °C	A—B—C	Состав, мол. %
203	$ZnCl_2$ — NaCl — KCl	60—20—20
280	$PbCl_2$ — $PbBr_2$ — AgBr	66—7—27
318	RbCl — LiCl — NaCl	41,0—56,6—2,4
357	KCl — LiCl — NaCl	24—43—33
396	$MgCl_2$ — KCl — NaCl	60—20—20
450	$CaCl_2$ — NaCl — $BaCl_2$	47,0—38,5—14,5
454	NaF — KF — LiF	11,5—42,0—46,5
512	Li_2SO_4 — K_2SO_4 — Na_2SO_4	78—8,5—13,5

V.Г. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

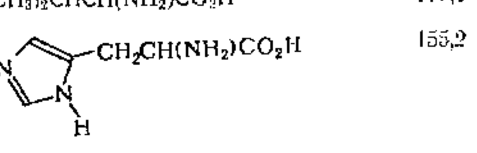
1. *Sundheim B.*, Ed., Fused Salts, McGraw-Hill, New York, 1964.
2. *Blander M.*, Ed., Molten Salt Chemistry, Interscience, New York, 1964.
3. *Sundermeyer W.*, Fused Salts and Their Use as Reaction Media, Angew. Chem., **77**, 241 (1965); Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **4**, 222 (1965).
4. *Charlot G., Tremillon B.*, Chemical Reactions in Solvents and Melts, Pergamon Press, New York, 1969.
5. *Corbett J.*, in «Survey of Progress in Chemistry», Vol. 2, Academic Press, New York, 1964, p. 91 ff.
6. *Braunstein J., Mamantor G., Smith G. P.*, Eds., Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 1, Plenum Publishing Corp., New York, 1971.
7. *Fielding H., et al.*, J. Chem. Soc. (C), **1966**, 2142.
8. *Packham D.*, Chem. Ind., 899 (1966); J. Chem. Soc. (D), **1965, 207.**
9. *Gordon J., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4347 (1965).
10. *Gordon J. E.*, Applications of Fused Salts, in «Techniques and Methods of Organic and Organometallic Chemistry», D. Denney, Ed., Marcel Dekker, New York, 1969.
11. *Given D.*, Quart. Rev., **19**, 349 (1965).
12. *Janz G.*, Molten Salts Handbook, Academic Press, New York, 1967.
13. *Swain C., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 2648 (1967).
14. *Griffiths T.*, J. Chem. Soc. (D), **1967**, 1222.
15. *Angell C.*, J. Electrochem. Soc., **112**, 1224 (1965).
16. *Moynihan C.*, J. Chem. Educ., **44**, 531 (1967).

VI. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ α-АМИНОКИСЛОТ (ТАБЛ. 22) (см. стр. 55—57)

VII. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Некоторые жидкости обладают столь необычными оптическими свойствами, как двойное лучепреломление. Хотя их и называют жидкими «кристаллами», на самом деле они являются настоящими жидкостями, обладающими текучестью и поверхностным натяжением и не имеющими свойств, типичных для кристаллов. Такие жидкости часто называют *мезоморфными состояниями*. Интересной особенностью этих жидкостей является то, что при использовании в качестве растворителей они вызывают ориентационные эффекты и избирательное упорядочение молекул растворенных веществ. **В** зависимости от химической структуры жидкие кристаллы могут существовать в одной или нескольких фазах: *смектической*, *нематической* и *холестерической*.

Таблица 22 [а]

Название (символ) [б]	Структура	Мол. вес	Т. плавл., °C	$[\alpha]_D^{25}(H_2O)$	pI [в]	pK [г] A_1	A_2	B_1	B_2
Аланин (Ala)	$CH_3CH(NH_2)CO_2H$	89,1	297	1,8	6,11	2,35	—	4,13	—
Аргинин (Arg)	$HN{=}C(NH_2)NH(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$	174,2	238	12,5	10,76	2,01	—	1,52	4,96
Аспарагин ($AspNH_2$)	$H_2NCOCH_2CH(NH_2)CO_2H$	132,1	236	33,2 [д]	4,3				
Аспарагиновая кислота (Asp)	$HO_2CCH_2CH(NH_2)CO_2H$	133,1	270	5,0	2,98	2,10	3,86	4,18	—
Валин (Val)	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)CO_2H$	117,1	315	5,6	6,00 [ж]	2,29	—	4,28	—
Гистидин (His)	 (имидазолил)-$CH_2CH(NH_2)CO_2H$	155,2	277	—33,5	7,64	1,77	—	4,82	—
Глицин (Gly)	$H_2NCH_2CO_2H$	75,1	290	—	6,20	2,35	—	4,22	—
Глутаминовая кислота (Glu)	$HO_2CCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	147,1	249	12,0	3,08	2,10	4,07	4,53	—
Изолейцин (Ile)	$C_2H_5CH(CH_3)CH(NH_2)CO_2H$	131,2	284	12,4	6,04 [ж]	2,32	—	4,24	—
Лейцин (Leu)	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO_2H$	131,2		—11,0	6,04 [ж]	2,33	—	4,25	—
Лизин (Lys)	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$	146,2	224	13,5	9,47	2,18	—	3,47	—
Метионин (Met)	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	149,2	283	—10,0	5,74 [ж]	2,28	—	4,79	—
5-Оксилизин (Hylys)	$H_2NCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	162,2							
4-Оксипролин (Hypro)	HO-(пирролидин, N-H)-CO_2H	131,1	270	—76,0	5,82	1,92	—	4,27	—

Продолжение

Название (символ) [б]	Структура	Мол. вес	Т. разл., °С	$[\alpha]_D^{25}$ (H_2O)	pI [в]	pK [г]			
						A_1	A_2	B_1	B_2
Пролин (Pro)	N–H, –CO_2H	115,1	222	—86,2	6,3	2,00	—	3,10	—
Серин (Ser)	$HOCH_2CH(NH_2)CO_2H$	105,1	228	—7,5	5,68 [ж]	2,21	—	4,85	—
Тирозин (Tyr)	п-$HOC_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$	181,2	344	—10,0 [е]	5,63	2,20	9,11	3,93	—
Треонин (Thr)	$CH_3CH(OH)CH(NH_2)CO_2H$	119,1	253	—28,5	5,59				
Триптофан (Try)	–$CH_2CH(NH_2)CO_2H$, N–H	204,2	282	—33,7	5,88	2,38	—	4,61	—
Фенилаланин (Phe)	$C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO_2H$	165,2	284	—34,5	5,91 [ж]	2,58	—	4,76	—
Цистеин (Cys)	$HSCH_2CH(NH_2)CO_2H$	121,2	178	—16,5					
Цистин (Cys—Cys)	$[HO_2CCH(NH_2)CH_2S]_2$	240,3	261	—232 [е]	5,02	1,04	2,05	3,75	6,00

Все перечисленные выше аминокислоты найдены в природных белках и поэтому наиболее важны. Ниже представлены некоторые другие распространенные природные аминокислоты

Название (символ)	Структура	Мол. вес	Т. разл., °С	$[\alpha]_D^{25}$ (H_2O)	pI	A_1	A_2	B_1	B_2
α-Аминоадипиновая кислота	$HO_2C(CH_2)_3CH(NH_2)CO_2H$	161,2		3,2					
α-Амино-н-масляная кислота	$CH_3CH_2CH(NH_2)CO_2H$	103,1	292	20,6 [е]	5,98 [ж]				

Гомосерин	$HOCH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	119,1		−8,8	
3,4-Диоксифенилаланин	$(HO)_2C_6H_3CH_2CH(NH_2)CO_2H$	197,2		−12,0[д]	
α-Метилсерин	$HOCH_2C(CH_3)(NH_2)CO_2H$	119,1		4,5	
5-Оксилизин	$H_2NCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH(NH_2)CO_2H$	162,2		9,2	
Орнитин	$H_2N(CH_3)_3CH(NH_2)CO_2H$	132,2	140	12,1	
Пипеколиновая кислота	(цикл: CO_2H, N—H)	129,2		−24,6 (при 23 °C)	
Саркозин	$CH_3NHCH_2CO_2H$	89,1		—	6,00
Тироксин	$HO-C_6H_2I_2-O-C_6H_2I_2-CH_2CH(NH_2)CO_2H$	776,9	235	−4,4[и]	

[а] Данные табл. 22 взяты из следующих справочных изданий: «Handbook of Chemistry and Physics» (50 th ed., CRC, Cleveland, 1969, p. C-711—C-714) и «Handbook of Biochemistry» (CRC, Cleveland, 1968, p. B-20).

[б] Все соединения имеют L-конфигурацию: (CO_2H, R, H_2N, H) Многие существуют также и в D-форме, но значительно реже.

[в] Величина pH в изоэлектрической точке.

[г] Получено исходя из представлений о цвиттер-ионной ионизации при 25 °C в воде; *A* — показатель константы кислотности, *B* — показатель константы основности.

[д] В 3 н. HCl.

[е] В 5 н. HCl.

[ж] D, L-Соединения.

[з] В 4%-ной HCl.

[и] В 0,13 н. растворе NaOH в 70%-ном этаноле.

Таблица 23

Жидкие кристаллы

Наименование	Структура		Температурная область существования мезоморфных состояний, °С
Холестерические жидкости			
Производные холестерина	R		
Ацетат	CH_3CO_2		94,5—116,5
Бензоат	$C_6H_5CO_2$		147—178
Бромид	Br		67—94
н-Бутират	*н*-$C_3H_7CO_2$		102—113
Карбонат	Холестерил-CO_2		177—230
Хлорид	Cl		62—97
Циннамат	$C_6H_5CH{=}CHCO_2$ (*транс*)		161—210
2-Этилгексилкарбонат	$CH_3CH(C_2H_5)(CH_2)_4OCO_2$		< 20—25
Миристат	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2$		71 (С) — 81 (N) — 86,5
Олеинат	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CO_2$ (*цис*)		42—44,5
(—)-2-Метилбутил-4-(4-цианбензилиденамино)циннамат (—)-4'-$NCC_6H_4CH{=}NC_6H_4CH{=}$ $=CHCO_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$			91—106
Нематические жидкости [б, в]			
Бутил-4-(4'-этоксифенил)карбоксифенилкарбонат	$C_2H_5OC_6H_4OCOC_6H_4OCO_2C_4H_9$		57,5—81
4-Метоксикоричная кислота	$CH_3OC_6H_4CH{=}CHCO_2H$		173,5—195
4-Октоксибензойная кислота	$C_8H_{17}OC_6H_4CO_2H$		101 (С) — 108 (Н) — 147
LC-200	[г]		От —10 до 59
R—⟨C₆H₄⟩—CH=N—⟨C₆H₄⟩—R'	R	R'	
4-(4'-Метоксибензилиденамино)бензонитрил	CH_3O	CN	103—118,5
4-(4'-Этоксибензилиденамино)бензонитрил	C_2H_5O	CN	105—124,5
4-(4'-Цианбензилиденамино)метоксибензол	NC—	OCH_3	115—125
4-(4'-Цианбензилиденамино)этоксибензол	NC—	OC_2H_5	115—132
4-(4'-Метоксибензилиденамино)фенилацетат	CH_3O	$OCOCH_3$	82—107,5

Продолжение

Наименование	Структура	Температурная область существования мезоморфных состояний, °С
$C_2H_5O-C_6H_4-N{=}N-C_6H_4-R$	R	
4,4′-Азодифенетол	OC_2H_5	155—162
4-(4′-Этоксифенилазо)фенилпентаноат	$OCOC_4H_9$	79—125
4-(4′-Этоксифенилазо)фенилгексаноат	$OCOC_5H_{11}$	70—126
4-(4′-Этоксифенилазо)фенилгептаноат	$OCOC_6H_{13}$	68—117
$RO-C_6H_4-N(O){=}N-C_6H_4-OR$	R[д]	
4,4′-Диметоксиазоксибензол	CH_3	118,2—135,3
4,4′-Диэтоксиазоксибензол	C_2H_5	135,6—167,5
4,4′-Дипропоксиазоксибензол	н-C_3H_7	115,5—123,6
4,4′-Дибутоксиазоксибензол	н-C_4H_9	102,0—136,7
4,4′-Дипентоксиазоксибензол	н-C_5H_{11}	75,5—123,2
4,4′-Дигексоксиазоксибензол	н-C_6H_{13}	81,3—129,1
4,4′-Дигептоксиазоксибензол	н-C_7H_{15}	74,4 (С)—95,4 (Х)—124,2
4,4′-Диоктоксиазоксибензол	н-C_8H_{17}	79,5 (С)—107,7 (Х)—126,1

[а] По данным [7] и фирмы «Princeton Organics», это вещество является холестерической жидкостью; по более ранним данным (см. [2]), указанное соединение существует в смектической и нематической фазах.

[б] Для получения более низкого температурного диапазона жидкости часто используют смеси [7].

[в] Сравнительно недавно было показано, что некоторые неплоские *транс*-стильбены при комнатной температуре обладают свойствами нематических жидкостей [20].

[г] Разработка фирмы «Princeton Organics»; жидкий кристалл (при комнатной температуре) с хорошими светорассеивающими свойствами.

[д] Данные об азоксисоединениях заимствованы из работы [21].

Смектические фазы обладают структурой, состоящей из параллельных плоскостей, которые скользят друг по другу; они не подвержены влиянию магнитного поля. Жидкокристаллические фазы этого типа не находят еще практического применения. Нематические фазы очень напоминают обычные анизотропные жидкости, однако обладают низкой вязкостью и хорошей текучестью. Они могут изменять поляризацию света и подобны двулучепреломляющим кристаллам, но направление двойного лучепреломления в них может изменяться под действием электрического или магнитного поля. В достаточно толстом слое у этих фаз также обнаруживаются параллельно-игольчатые структуры; нематические фазы используются как растворители при исследовании ЯМР для получения информации о структуре растворенного вещества. Эфиры холестерина и некоторые другие оптически активные соединения образуют холестерические фазы. Они обладают свойствами, подобными свойствам нематических фаз, но, кроме того, могут резко изменять окраску даже при незначительных изменениях температуры и в зависимости от направления света.

В табл. 23 приведены свойства веществ, существующих в основных мезоморфных фазах. В таблице указаны наиболее доступные вещества, широко применяемые в качестве растворителей для спектральных исследований, фаз для газожидкостной хроматографии и т. д. Чаще всего в таких случаях применяются нематические 4,4′-диалкоксизамещенные азо- и азоксибензолы (см., например, [18, 19]). Самая низкая из указанных в таблице температур для каждого соединения соответствует переходу *твердого* кристалла в холестерическую (X), нематическую (Н) или смектическую (С) фазу; самая высокая температура соответствует переходу вещества в обычную изотропную жидкость. Если вещество может существовать более чем в одной мезофазе, в скобках указан ее конкретный тип (X, Н или С). Данные, приведенные в табл. 23, заимствованы из фирменных каталогов и проверены по другим источникам, в особенности по обзору Каста [2].

Для детального ознакомления со свойствами и применением жидких кристаллов может быть рекомендована следующая литература: общие сведения [1—6]; о жидких кристаллах в качестве растворителей [6—8, 9 (перечень 15 жидких кристаллов, используемых в качестве растворителей для ЯМР, а также указание соединений, исследованных этим методом, с соответствующей библиографией), 10, 11, 12 (стр. 191 и 4017 — электронные спектры; стр. 772 и 4017 — ИК-спектры), 13, 14]; разное [15 (прекрасная статья об использовании жидких кристаллов для хранения информации, для считывающих устройств и т. д.), 16, 17, 18 (использование для ГЖХ), 19 (использование для исследований ЯМР), 20, 21].

VII.A. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brown G. H., Doane J. W., Neff V. D.*, Structure and Physical Properties of Liquid Crystals, CRC, Cleveland, 1970.
2. *Kast W.*, Transition Temperatures of Liquid Cristals, in Landolt-Börnstein's Handbook, Vol. 6, Part 2a, 1960, p. 266—335.
3. Ordered Fluids and Liquid Crystals, Porter R. S., Johnson J. F., Eds., in «Advances in Chemistry», No. 63, ACS, Washington, D. C., 1967.
4. Liquid Crystals and Ordered Fluids, Johnson J. F., Porter R. S., Eds., Plenum Press, New York, 1970.
5. Molecular Crystals and Liquid Crystals, a journal published by Gordon and Breach, New York.
6. *Saupe A.*, Recent Results in the Field of Liquid Crystals, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., 7, 97 (1968).
7. *Brown G. H.*, Liquid Crystals and Some of Their Applications in Chemistry, Anal. Chem., 41, No. 13, 26A (1969).
8. *Meiboom S., Snyder L. C.*, NMR Spectra in Liquid Crystals and Molecular Structure, Accts. Chem. Res., 4, 81 (1971). См. также [6].
9. *Diehl P., Khetrapal C. L.*, NMR Studies of Molecules Oriented in the Nematic Phase of Liquid Crystals, in «NMR, Basic Principles and Progress», Vol. 1, P. Diel, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds., Springer-Verlag, New York, 1969, p. 1—96.
10. *Kelker H., von Schivizhoffen E.*, The Use of Liquid Crystals in Gas Chromatography, Adv. in Chromatog., 6, 247 (1968).
11. *Uhrich D., Wilson J., Resch W.*, Mössbauer Investigation of the Smectic Liquid Crystalline State, Phys. Rev. Letters, 24, 355 (1970).
12. *Gray H. B., et al.*, Polarized IR and Electronic Spectroscopy of Molecules Oriented in a Nematic Liquid Crystal, J. Am. Chem. Soc., 91, 191, 4017; 772, 4017 (1969).
13. *Bacon W., Brown G.*, Liquid Crystals Solvents as Reaction Media for Claisen Rearrangement, Mol. Cryst., Liquid Cryst., 6, 155 (1969).
14. *Paleos C. M., Labes M. M.*, Polymerisation of a Nematic Liquid Crystal Monomer, Mol. Cryst., Liquid Cryst., 11, 385 (1970).
15. *Castallano J. A.*, Now that the Heat's off, Liquid Crystals Can Show Their Colors Everywhere, Electronics, July 6, 1970.
16. *Woodmansee W.*, Aerospace Thermal Mapping Applications of Liquid Crystals, Appl. Opt., 7, 1721 (1968).
17. *Brown G. H.*, Liquid Crystals and Their Roles in Inanimate and Animate Systems, Am. Sci., 60, 64 (1972).

18. *Dewar M. J. S., Schroeder J. P.*, J. Org. Chem., **30**, 3485 (1965); J. Am. Chem. Soc., **86**, 5235 (1964).
19. *Morishima I., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1521 (1971).
20. *Young W. R., Aviram A., Cox R. J.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3976 (1972).
21. *Arnold H.*, Z. Physik. Chem., **226**, 146 (1964).

VIII. ПРОТОТРОПНАЯ ТАУТОМЕРИЯ

VIII.А. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные опубликованные данные по кето-енольному равновесию, в особенности до 1950 г., у различных авторов обнаруживают существенные расхождения (до нескольких процентов) в отношении концентраций равновесных форм. (См. обзор по кето-енольному равновесию [24].) Уэланд [1] и Ингольд [2] привели и подробно обсудили данные по основным прототропным системам. Заслуживают внимания также статьи по таутомерии фенолов [3], β-дикетонов [4], кетонов и сложных эфиров [5], гетероциклических систем [6]. Катрицкий и Лаговский [6, а] опубликовали критический обзор методов исследования прототропной таутомерии, в частности для гетероциклических систем; в статье [7] отмечается, что к указанию структур молекул в таких системах следует относиться с осторожностью.

Приведенные в этом разделе данные наилучшим образом согласуются между собой; они взяты из указанных выше публикаций (или вычислены с использованием этих данных) и сверены с оригинальными источниками. Хэммонд [8] приводит более ранние сведения о кето-енольных системах и кольчато-цепной таутомерии [2, 8]. Необходимо иметь в виду, что содержание равновесных форм в системах кетон — енол зависит от растворителя и температуры, а в некоторых случаях и от концентрации соединения [1, 2, 4]. Кислотность енолов обсуждается в книгах [8, 9]. Обзор данных по кольчато-цепной таутомерии см. [22].

VIII.Б. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ТАБЛ. 24)

Таблица 24

	R′	X	Процентное содержание енола [а]				Литература
			в парах	в чистой жидкости	в воде	в других средах	
	Простые кетоны RCOR′						
H_3	CH_3			0,00025		0,00015 [б]	1, 2
H_3	C_2H_5			0,012			5
H_3	1-C_3H_7			0,0086			5
H_3	1-C_4H_9			0,11			5
H_5	C_2H_5			0,067			5
H_5	1-C_3H_7			0,047			5
C_3H_7	2-C_3H_7			0,0037			5
H_3	C_6H_5			0,035			5
C_3H_7	C_6H_5			0,010			5
	Камфора			0,14		100 [в]	5
	—$(CH_2)_4$—			0,0048		0,088 [б]	1, 2
	—$(CH_2)_5$—			0,020		1,2 [б]	1, 2

Продолжение

R	R′	X	Процентное содержание енола [а]				Литература
			в парах	в чистой жидкости	в воде	в других средах	
			β-Дикетоны $RCOCHXCOR'$				
CH_3	CH_3	H	66±5 [г]	80 [д]	15,5	92 [е]	1, 2
CH_3	CH_3	CH_3	44	31	2,8	59 [е]	1, 2
CH_3	CH_3	C_2H_5	35	27		26 [е]	1, 2
CH_3	CH_3	Br			8,1		1
CH_3	CH_3	$C_6H_5CH_2$	70	61		68 [е]	1
CH_3	C_6H_5	H		99			9
CH_3	C_2H_5	H		72			2
C_2H_5	H	CH_3				100 [в]	1
2-Формилциклопентанон					41	98 [ж]	1, 2
2-Ацетилциклопентанон					15		1, 2
2-Формилциклогексанон				100	48	98 [з]	1, 2
2-Ацетилциклогексанон					29	100 [и]	1, 2
Димедон [к]					95		1
1,3-Индандион					1,6		1
2-Метил-1,3-индандион					1,0		1
			β-Кетоэфиры $RCOCHXCO_2R'$				
CH_3	C_2H_5	H	54	7,5		49 [е]	1, 2
CH_3	$1\text{-}C_3H_7$	H	51				1
CH_3	C_2H_5	CH_3	14	4		12 [е]	1, 2
CH_3	C_2H_5	$2\text{-}C_3H_7$	6	5		6 [е]	1, 2
CH_3	C_2H_5	C_6H_5	80	31		67 [е]	1, 2
C_6H_5	C_2H_5	H		17,7		14,6 [л]	5
OC_2H_5	C_2H_5	H		0,008			5
H	C_2H_5	$CO_2C_2H_5$		94			2
CH_3	C_2H_5	$CO_2C_2H_5$		69			2
C_2H_5	C_2H_5	$CO_2C_2H_5$		44			2

Соединение	в парах	в чистой жидкости	в воде	в других средах	Литература
$(CH_2)_n$ [цикл] =O, $CO_2C_2H_5$					
$n=3$	27	5		0 [м]	1
$n=4$	90	74		100 [н]	1, 2
$n=5$	55	18			1
O, O, HO — тетроновая кислота	100 (в растворе и в твердом состоянии)				13

Продолжение

Соединение	Процентное содержание енола [а]				Литература
	в парах	в чистой жидкости	в воде	в других средах	
α-Дикарбонильные соединения					
$CH_3CO-COCH_3$		0,56			8
$C_6H_5CH_2CO-COCH_3$		60 (100 °C)			1
$C_6H_5CH_2CO-COC_6H_5$		30 (100 °C)			1
Циклопентан-1,2-дион			100		8
Циклогексан-1,2-дион			40		8
			100		8
Фенолы					
9-антрон ⇄ 9-антранол	0,25[о]	50[п]			—
оксантрон ⇄ антрагидрохинон	5[р]	30[с]			12
1- или 2-нафтол	100 (в растворе)				1
1- или 2-антранол	100 (в растворе)				1

[а] В тех случаях, когда в оригинальных публикациях не указана температура, при которой определено содержание равновесных форм (или же исследователи не контролировали температуру во время эксперимента), приведенные здесь значения процентного состава отнесены к комнатной или близкой к комнатной температуре (25±5 °C).

[б] Чистая жидкость [5].

[в] В твердом состоянии [1].

[г] При 105 °C [25].

[д] Определено методом ЯМР при 43 °C [26].

[е] 0,1 *M* раствор в гексане [1].

[ж] Определено методом ЯМР в диметилсульфоксиде или $CHBr_3$ при ~ 40 °C [10].

[з] В диметилсульфоксиде при 40 °C; находится полностью (100%) в енольной форме в $CHBr_3$ и $C_6H_5NO_2$ (определено методом ЯМР) [10].

[и] В диметилсульфоксиде, $C_6H_5NO_2$ или $CHBr_3$ при 40 °C; определено методом ЯМР [10].

[к] 5,5-Диметилциклогексан-1,3-дион.

[л] Раствор в ацетоне. В чистой жидкости содержание енола составляет 21% [2].

[м] Определено методом ЯМР в $C_6H_5NO_2$, $CHBr_3$ и диметилсульфоксиде [10].

[н] В $CHBr_3$; 80% енольной формы в диметилсульфоксиде или в $C_6H_5NO_2$ при 40 °C [10].

[о] В изооктане или бензоле при ~ 30 °C [11].

[п] В пиридине при 40 °C [12]. Другие данные: 73, 20, 12, 8% енола в диметилсульфоксиде, ацетоне, хлороформе и диметилформамиде соответственно.

[р] В диметилсульфоксиде при 40 °C [12].

[с] В $CHBr_3$ при 40 °C [12].

VIII.В. РАВНОВЕСИЕ ОКСИМ ⇄ НИТРОЗО-ФОРМА (ТАБЛ. 25)

Таблица 25

Соединение	Процентное содержание оксима	Растворитель или состояние вещества	Литература
RCH_2NO; R_2CHNO	100	Газ, жидкость, раствор	14, 15
$R_2C{=}CH{-}NO$	По-видимому, 0	Жидкость, раствор	14
«*п*-Нитрозофенол»	83	Диоксан, этанол, эфир [а]	16
«*п*-Нитрозофенолы» [б]			
2-Метил-	98	Диоксан	16
3-Метил-	97	Диоксан, этанол	16
2,3-Диметил-	99	Диоксан, этанол	16
2,6-Диметил-	~ 100	Диоксан, этанол	16
3,5-Диметил-	93	Диоксан, этанол	16
2-Хлор-	97	Ацетон, диоксан	17

[а] В ацетоне 75% оксима [17].
[б] Данные о монооксимах нафтохинона и антрахинона см. в статье [27].

VIII.Г. РАВНОВЕСИЕ НИТРО ⇄ АЦИНИТРО-ФОРМА (ТАБЛ. 26)

$$R_2CH{-}NO_2 \rightleftharpoons R_2C{=}\overset{+}{N}\begin{matrix}\nearrow OH \\ \searrow O^-\end{matrix}$$

Данные, приведенные в табл. 26, взяты из источников [1, 15 (стр. 395), 18 (определены в воде при 25 °С)]. Данные об эфирах нитроновой кислоты $R_2C{=}N(O)OR'$ обсуждаются в статье [19].

Таблица 26

Соединение	K=[аци]/[нитро]
CH_3NO_2	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$
$CH_3CH_2NO_2$	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$
$(CH_3)_2CHNO_2$	$2{,}75 \cdot 10^{-3}$
$CH_3CH(NO_2)_2$	$4 \cdot 10^{-2}$
$CH_3CH_2CH(NO_2)_2$	$5 \cdot 10^{-2}$
$C_6H_5COCH_2NO_2$	10,3% аци-формы в толуоле; 2,7% аци-формы в водном CH_3OH [20]

VIII.Д. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

VIII.Д.1. Пиридоны («оксипиридины») и их аналоги [6,б; 21] (табл. 27)

Таблица 27

Соединение	lg K [а]
2-Пиридон	2,96 (2,5)
Замещенные 2-пиридоны	*m*
2-Хинолон	3,88 (3,5)
1-Изохинолон	4,85 (4,3)

Продолжение

Соединение	lg K [а]
9-Фенантридон	3,9
4-Хинолон	4,2 (4,4)
9-Акриданон	7
3-Оксипиридин	−0,08 [в]
3-Оксихинолин	−1,08 [в]
4-Оксиизохинолин	0,46 [в]
4-Пиридон	3,3
Замещенные 4-пиридона	*m*
Пиридоксин [б]	0,90 [в]
Пиридоксаль [г]	1,08 [в]

[а] K=[NH-форма]/[OH-форма] в воде при 20 °C; символ *m* означает, что преобладающим таутомером в этой системе является оксо-форма. Оксо-форма преобладает также и в других растворителях (этаноле, бензоле и т. д.).

[б] Витамин B_6 [4,5-*бис*-(оксиметил)-3-окси-2-метилпиридин].

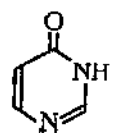
[в] K=[цвиттер-ион]/[OH-форма].

[г] 4-Формил-3-окси-5-оксиметил-2-метилпиридин.

VIII.Д.2. Пиримидиноны [6,6]

Приведенные ниже структуры являются преобладающими для соответствующих соединений в растворах и в твердом состоянии.

4-Пиримидинон



(такую же структуру имеет и 5,6-бензопроизводное 4-пиримидинона — 4-хиназолинон)

5-Оксипиримидин (2% структуры ^{-}O–…–$\overset{+}{N}H$ в растворе)

Урацил (такую же структуру имеет и 5,6-бензопроизводное урацила—2,4-хиназолиндион)

Цитозин

Барбитуровая кислота

VIII.Д.3. Амины [6,6]

Аминопроизводные соединений, перечисленных в табл. 28, существуют *преимущественно* в амино-форме:

N⟨пиридин⟩—NH_2 ≫ H—N⟨⟩=NH

АМИНО-ФОРМА ИМИНО-ФОРМА

Таблица 28

Амин	Положение аминогрупп
Пиридин	2; 3; 4
Пиримидин	2; 4; 5
Акридин	1; 2; 3; 4; 5
Фенантридин	2 (9-метил); 6; 9
Меламин (2,4,6-амино-1,3,5-триазин; существует только в амино-форме)	

VIII.Д.4. Другие гетероциклы

Данные о пятичленных циклических соединениях, имеющих один или более гетероатомов, можно найти в [6, в, г]. Основные сведения и библиография о таутомерии оснований нуклеиновых кислот опубликованы в статье [23].

VIII.Е. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wheland G. W.*, Advanced Organic Chemistry, 3rd ed., Wiley, New York, 1960, Ch. 14.
2. *Ingold C. K.*, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd ed., Cornell University Press, New York, 1969, pp. 794—862. Есть русский перевод: *Ингольд К.*, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973.
3. *Thomson R. H.*, Quart. Rev., **10**, 27 (1956). В статье не приведены данные по составу.
4. *Briegleb G., Strohmeier W.*, Angew. Chem., **64**, 409 (1952). Детальное исследование термодинамических параметров енолизации показало, что процесс является экзотермическим.
5. *Gree A.*, J. Org. Chem., **19**, 1960 (1954).
6. *Katritzky A. R., Lagowski J. M.*, Advan. Heterocyclic Chem., а) **1**, 311 (1963); б) **1**, 341 (1963); в) **2**, 1 (1963); г) **2**, 28 (1963).
7. *Katritzky A.*, Chem. Ind., 331 (1965).
8. *Hammond G. S.*, in «Steric Effects in Organic Chemistry», M. S. Newman, Ed., Wiley, New York, 1956, pp. 412—454, 460—470. Есть русский перевод: Пространственные эффекты в органической химии, Издатинлит, М., 1960.
9. *Gould E. S.*, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt-Dryden, New York, 1959, pp. 376—384.
10. *Sterk H.*, Monatsh. Chem., **100**, 1246 (1969).
11. *Baba H., Takemura T.*, Tetrahedron, **24**, 4779 (1968).
12. *Sterk H.*, Monatsh. Chem., **100**, 916 (1969).
13. *Haynes L. J., Plimmer J. R.*, Quart. Rev., **14**, 292 (1960).
14. *Boyer J.*, in «Chemistry of Nitro and Nitroso Groups», Part I, H. Feuer, Ed., Wiley, New York, 1968.
15. *Smith P. A. S.*, Open Chain Nitrogen Compounds, Vol. 2, W. A. Benjamin, New York, 1966, Ch. 13.
16. *Norris R. K., Sternhell S.*, Australian J. Chem., **19**, 841 (1966).
17. *Uffmann H.*, Tetrahedron Letters, No 38, 4631 (1966).
18. *Belew J., Hepler L.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4005 (1956).
19. *Kornblum N., Brown R. A.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1742 (1965).
20. См. [1], стр. 716.
21. Подробные данные опубликованы в статье *Mason S. F.*, J. Chem. Soc., **1958**, 674.
22. *Jones P. R.*, Chem. Rev., **63**, 461 (1963).
23. *Lee G., Chan S.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3218 (1972).

24. *Forsen S., Nilsson M.*, The Chemistry of the Carbonyl Group. Vol. 2, Zabicky J., Ed., Interscience, New York, 1970, p. 157.
25. *Karle I., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6399 (1971).
26. *Smith W. B.*, J. Chem. Educ., **41**, 97 (1964).
27. *Schors A., Kraaijeveld A., Havinga E.*, Rec. Trav. Chim., **74**, 1243 (1955).

IX. КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

IX.A. ВВЕДЕНИЕ

IX.A.1. Теория кислот и оснований Бренстеда [1, 2]

Теория кислот и оснований Бренстеда исходит из представлений о равновесии при переносе протона. В соответствии с этим кислота по Бренстеду должна иметь по крайней мере один кислотный атом водорода, а основание является акцептором протона.

$$\underset{\text{КИСЛОТА}}{HA} + \underset{\text{РАСТВОРИТЕЛЬ (ОСНОВАНИЕ)}}{S} \rightleftarrows \underset{\text{СОПРЯЖЕННОЕ ОСНОВАНИЕ}}{A^-} + \underset{\text{СОПРЯЖЕННАЯ КИСЛОТА}}{HS^+} \quad (1)$$

Сила кислоты определяется величиной константы равновесия K переноса протона; чем сильнее кислота, тем больше величина K (см. ниже). Точно так же сила основания определяется силой сопряженной кислоты, представляющей собой протонированное основание:

$$\underset{\text{СОПРЯЖЕННАЯ КИСЛОТА}}{HB^+} + \underset{\text{РАСТВОРИТЕЛЬ (СОПРЯЖЕННОЕ ОСНОВАНИЕ)}}{S} \rightleftarrows \underset{\text{ОСНОВАНИЕ}}{B} + \underset{\text{КИСЛОТА}}{HS^+} \quad (2)$$

Во всех случаях, когда речь идет о кислотно-основных равновесиях, следует иметь в виду различие между *термодинамической* (активностной) K_a и *концентрационной* K_c константами равновесия. Термодинамическая константа является истинной мерой равновесия, в то время как концентрационная константа обычно представляет собой экспериментально определяемую величину; различие констант проявляется в особенности для не очень разбавленных растворов. Так, например, константы равновесия K_a и K_c в уравнении (1) при условии невысокой концентрации кислоты определяются следующим образом (в этом случае концентрация или активность растворителя практически постоянны):

$$K_a = K'_a \cdot a_S = \frac{a_{A^-} \cdot a_{HS^+}}{a_{HA}} = \frac{c_{A^-} \cdot c_{HS^+}}{c_{HA}} \cdot \frac{\gamma_\pm^2}{\gamma_{HA}},$$

$$K_c = K'_c \cdot c_S = \frac{c_{A^-} \cdot c_{HS^+}}{c_{HA}},$$

где K' — константа равновесия реакции (1), a — активность, c — молярная концентрация, γ — коэффициент активности частиц, участвующих в равновесии. Активность a можно рассматривать как «эффективную» концентрацию, так как она в отличие от измеряемой концентрации c отражает поведение реальных частиц в обычных, неидеальных условиях. По определению, величина γ равна 1 в стандартных условиях, т. е. в растворе, имеющем единичную концентрацию и обладающем

свойствами раствора с бесконечным разбавлением (условия Дебая — Хюккеля). Таким образом, определив величины классической константы равновесия K_c для серии растворов различной концентрации в зависимости от ионной силы раствора μ и экстраполируя эти значения к величине μ, равной 0, можно получить величину K_a ($\mu = 0{,}5 \sum c_i Z_i^2$, где c_i — молярная концентрация иона, имеющего заряд Z_i; суммирование проводят по всем ионам, присутствующим в растворе).

Так как обычно величины K_a отличаются друг от друга на много порядков, удобнее использовать соответствующие значения pK_a:

$$pK_a = -\lg K_a.$$

Очевидно, что чем сильнее кислота, тем меньше величина pK_a; для оснований, напротив, чем меньше величина pK_a сопряженной кислоты HB^+, тем слабее основание B. В соответствии с уравнениями, приведенными ниже, силу основания можно выразить и непосредственно, рассматривая воду как растворитель-кислоту:

$$B + H_2O \rightleftharpoons HB^+ + HO^-,$$

$$K_b = \frac{a_{HB^+} \cdot a_{HO^-}}{a_B}.$$

И все-таки основность чаще выражают не через K_b, а через K_a сопряженных кислот; для того чтобы перейти от pK_a к pK_b, необходимо знать величину константы автопротолиза растворителя (в данном случае воды) K_w:

$$pK_a + pK_b = pK_w.$$

Значения pK_w составляют 14,944 (0 °C), 14,167 (20 °C), 13,997 (25 °C), 13,680 (35 °C) и 13,017 (60 °C).

Другой величиной, характеризующей «кислотность» разбавленных водных растворов по Бренстеду, является активность ионов водорода, в общем случае определяемая как pH и равная $-\lg a_{H_3O^+}$. Практически невозможно независимым способом определить активность ионов гидроксония в данном растворителе, поэтому точные значения pH следует вычислять по отношению к какому-либо стандарту. Шкала значений pH, принятая в США, основана на измерении pH серии стандартных растворов в ячейке с нормальным водородным и хлорсеребряным электродами Pt, H_2(газ) | буфер, Cl^- | AgCl, Ag [3, а]. Шкала значений pH, принятая в Англии, основана на измерении pH стандартных буферных растворов бифталата калия [4].

В случае катализируемой кислотами ионизации спиртов до карбониевых ионов $H_3O^+ + ROH \rightleftharpoons R^+ + 2H_2O$ основность спирта, характеризуемая величиной pK_{R^+}, определяется значением pH раствора в точке полуионизации спирта [5]:

$$pK_{R^+} = pH \quad \text{при} \quad c_{R^+}/c_{ROH} = 1.$$

IX.A.2. Теория кислот и оснований Льюиса [1, 6, 7]

В соответствии с представлениями Льюиса кислотой является любое соединение, способное акцептировать неподеленную пару электронов от донора электронной пары, являющегося в свою очередь основанием Льюиса; таким образом, кислота Льюиса обязательно должна иметь незаполненную орбиталь. Известны следующие типы кислот и оснований Льюиса:

а) Протон и катионы металлов. Сила этих кислот возрастает с увеличением заряда и электроотрицательности металла; следовательно, если металл имеет несколько состояний окисления, самой сильной кислотой будет катион с наиболее высокой степенью окисления (Sb^{5+}, Sn^{4+}, Fe^{3+} и т. д.).

б) Наиболее распространенными кислотами Льюиса являются молекулы, центральный атом которых имеет одну, две или несколько вакантных орбиталей, например соединения элементов второй и третьей групп периодической системы (BX_3, AlX_3, BeX_2, ZnX_2 и т. д.). Заслуживает внимания тот факт, что абсолютно безводный $AlCl_3$ и другие кислоты Льюиса сами по себе обладают довольно низкой каталитической активностью, но становятся активными при введении «сокатализаторов», например небольших количеств воды или галогеноводородов HX.

в) Ненасыщенные соединения. Молекулы с двойными и тройными связями реагируют с электрофильными частицами (кислотами Льюиса) как основания Льюиса (например, в реакциях Фриделя — Крафтса).

Следует отметить, что если для кислот Бренстеда разработаны шкалы значений p*K* и pH, то для льюисовых кислот не существует сколько-нибудь удовлетворительной единой шкалы, в рамках которой можно было бы количественно охарактеризовать их силу, очевидно вследствие того, что относительная сила этих кислот находится в непосредственной зависимости от используемого основания [6, 7]. Считают, что наиболее сильной из известных кислот Льюиса является SbF_5. Сравнительно недавно была разработана так называемая «оптическая шкала» основности по Льюису для окисей [*Duffy J. A. Ingram M. D.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6448 (1971)].

IX.Б. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ [8, 9]

Одним из наиболее важных факторов, определяющих силу кислот и оснований, является природа используемого растворителя, особенно если растворитель участвует в устанавливающихся в системе равновесиях, как это бывает в большинстве случаев. Изменение растворителя приводит не только к изменениям значений констант кислотности, но зачастую и к изменению ряда относительной кислотности для конкретной серии соединений. Весьма характерным примером в этом смысле является то, что кислотность алифатических спиртов в газовой фазе возрастает в ряду первичные < вторичные < третичные спирты [10], тогда как при использовании обычных растворителей обнаруживается обратная зависимость. (Найдено, что толуол по своей кислотности располагается между метанолом и этанолом.) Подобные закономерности найдены и для кислотно-основных свойств аминов в газовой фазе [10].

По целому ряду причин для определения констант кислотно-основных равновесий во многих случаях в качестве растворителя используют не только воду, но и другие растворители; в числе этих причин 1) проблемы растворимости; 2) выравнивающий эффект растворителя [когда оказывается, что в данном растворителе несколько кислот имеют одинаковую силу; этот эффект усиливается с увеличением основности (кислотности) растворителя]; 3) величина кислотности или основности соединения выходит за пределы интервала, который можно измерить в воде (самым сильным основанием, которое способно существовать в воде в значительной концентрации, является ион гидроксила; сопряженное основание любого растворителя является самым сильным основанием в этом растворителе). В идеальном случае растворитель для определения констант кислотно-основных равновесий должен удовлетворять следующим условиям. а) обладать одновременно свойствами слабой

кислоты и слабого основания; б) иметь высокую диэлектрическую проницаемость, что способствует ионизации; в) быть инертным по отношению ко всем веществам, находящимся в системе, в том числе к индикаторам; г) легко поддаваться очистке. Приведенный ниже перечень рекомендуемых растворителей взят из монографии [9].

Растворители для определения констант кислотности

Инертные растворители (в порядке уменьшения диэлектрической проницаемости): ацетонитрил, ацетон, метилэтилкетон, изобутилметилкетон, хлорбензол, толуол, бензол.

Основные или амфотерные растворители (в порядке увеличения основности): пропиленгликоль, метилцеллозольв, метанол, этанол, 1-бутанол, 1-пропанол, 2-пропанол, *трет*-бутиловый спирт, диэтиловый эфир, 1,4-диоксан, диметилформамид, пиридин, 1-бутиламин, этилендиамин.

Растворители для определения констант основности

Инертные растворители (в порядке уменьшения диэлектрической проницаемости): ацетонитрил, ацетон, метилэтилкетон, изобутилметилкетон, хлорбензол, хлороформ, бензол, четыреххлористый углерод, 1,4-диоксан, циклогексан, гексан.

Кислотные или амфотерные растворители (в порядке увеличения кислотности): 2-пропанол, целлозольв, пропиленгликоль, этиленгликоль, нитробензол, нитрометан, уксусный ангидрид, пропионовая кислота, уксусная кислота, муравьиная кислота.

Ниже приведены интервалы значений pK_a (в водной шкале), которые можно определить в соответствующих растворителях: аммиак (от 2 до 22), вода (от 0 до 14), этанол (от —4 до 18), диэтиловый эфир (от —7 до 40), уксусная кислота (от—8 до 11), муравьиная кислота (от —9 до 7), серная кислота (от —16 до —10), гептан (от —20 до 40).

Смысл показателя кислотности pH существенно изменяется в неводных средах и даже в водных растворах с высокой концентрацией электролита. В растворах с ионной силой выше 0,1 М использование величины pH в качестве меры кислотности уже неправомерно. Существуют и другие шкалы кислотности, например функция кислотности Гаммета, которая обсуждается ниже. Возможности измерения pH смешанных водных растворителей обсуждаются в работе Бэйтса [3, 6].

IX.В. КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ

IX.В.1. Основной указатель к имеющейся литературе

Очевидно, не представляется возможным включить в настоящий справочник исчерпывающие данные о кислотно-основных свойствах веществ. Приведенный в табл. 29 библиографический указатель для отдельных типов соединений составлен в дополнение к ссылкам, которые помещены в таблицах этого раздела.

IX.В.2. Константы диссоциации некоторых кислот в воде

Данные, приведенные в табл. 30, взяты из книг [2, 22, 23]. Первая константа диссоциации серной кислоты настолько высока, что ее точное значение трудно определить; по той же причине трудно измерить точные величины констант диссоциации соляной (HCl), иодистоводородной (HI), хлорноватой ($HClO_3$) и некоторых других кислот. Сведения о сверхкислотах помещены в разд. I.Г.11.

Таблица 29

Проблема	Литература
Предсказание силы кислот и оснований с использованием уравнений Гаммета (σ, ρ-корреляционный анализ)	11
Основность карбонильных соединений	12
Слабые органические основания (алкены, алкины, ароматические соединения, соединения галогенов, соединения N, O, S, P и других элементов)	13
Кислотность фенолов	14
Основность ароматических соединений	15
Гетероциклические соединения	16
Кислотность углеводородов	17, 18
Кислотность бензолсульфамидов	19
Кислотно-основное равновесие диметилсульфоксида	20
Издания, содержащие обширные подборки данных по кислотно-основным равновесиям	2, 21

Таблица 30

Кислота [a]		T, °C	K_a	pK_a
Азотистая (HNO_2)		12,5	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,37
Азотная (HNO_3)		25	$4,36 \cdot 10$	−1,64
Бензойная ($C_6H_5CO_2H$)		25	$6,312 \cdot 10^{-5}$	4,20
Бромистоводородная (HBr)		25	$\sim 1,0 \cdot 10^{9}$	~ −9
Бромноватистая (HOBr)		25	$2,06 \cdot 10^{-9}$	8,69
Иодистоводородная (HI)		25	$\sim 1,0 \cdot 10^{11}$	~ −11
Иодная (HIO_4)		25	$2,3 \cdot 10^{-2}$	1,64
Иодноватая (HIO_3)		25	$1,69 \cdot 10^{-1}$	0,77
Иодноватистая (HOI)		25	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10
п-Крезол ($CH_3C_6H_4OH$)		25	$5,5 \cdot 10^{-11}$	10,26
н-Масляная ($C_3H_7CO_2H$)		25	$1,515 \cdot 10^{-5}$	4,82
Муравьиная (HCO_2H)		20	$1,77 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая (H_3AsO_4)	(1)	18	$5,62 \cdot 10^{-3}$	2,25
	(2)	18	$1,70 \cdot 10^{-7}$	6,77
	(3)	18	$3,95 \cdot 10^{-12}$	11,60
Мышьяковистая ($HAsO_3$)		25	$6 \cdot 10^{-10}$	9,23
Октановая (каприловая) ($C_7H_{15}CO_2H$)		25	$1,28 \cdot 10^{-5}$	4,89
Ортоборная (H_3BO_3)	(1)	20	$7,3 \cdot 10^{-10}$	9,14
	(2)	20	$1,8 \cdot 10^{-13}$	12,74
	(3)	20	$1,6 \cdot 10^{-14}$	13,80
Ортофосфористая (H_3PO_3)	(1)	25	$1,58 \cdot 10^{-2}$	1,8
	(2)	25	$6,3 \cdot 10^{-7}$	6,2

Продолжение

Кислота [a]		T, °C	K_a	pK_a
Ортофосфорная (H_3PO_4)	(1)	25	$7{,}52 \cdot 10^{-3}$	2,12
	(2)	25	$6{,}23 \cdot 10^{-8}$	7,21
	(3)	18	$2{,}2 \cdot 10^{-13}$	12,67
Пикриновая [2, 4, 6-$(NO_2)_3C_6H_2OH$]		25	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$	0,38
Пирофосфорная ($H_4P_2O_7$)	(1)	25	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	1,0
	(2)	25	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	2,0
	(3)	25	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	7,0
	(4)	25	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	9,0
Селенистоводородная (H_2Se)		25	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	4,0
Серная (H_2SO_4)	(1)	25	$\sim 1{,}0 \cdot 10^{3}$	~ -3
	(2)	25	$1{,}20 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая (H_2SO_3)	(1)	18	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	1,82
	(2)	18	$1{,}02 \cdot 10^{-7}$	6,91
Сернистоводородная (H_2S)	(1)	18	$9{,}1 \cdot 10^{-8}$	7,04
	(2)	18	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	11,96
Сульфаниловая ($H_2NC_6H_4SO_3H$)		25	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	3,23
Теллуристоводородная (H_2Te)		25	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	3,0
Трифторуксусная (CF_3CO_2H)		25	$5{,}9 \cdot 10^{-1}$	0,23
Угольная (H_2CO_3)	(1)	25	$4{,}30 \cdot 10^{-7}$	6,37
	(2)	25	$5{,}61 \cdot 10^{-11}$	10,25
Уксусная (CH_3CO_2H)		25	$1{,}754 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фенол (C_6H_5OH)		20	$1{,}28 \cdot 10^{-10}$	9,99
Фтористоводородная (HF)		25	$3{,}53 \cdot 10^{-4}$	3,45
Хлорная ($HClO_4$)		25	$\sim 1{,}0 \cdot 10^{8}$	~ -8
Хлорноватистая (HOCl)		18	$2{,}95 \cdot 10^{-8}$	7,53
Хлоруксусная ($ClCH_2CO_2H$)		25	$1{,}359 \cdot 10^{-3}$	2,87
Хромовая (H_2CrO_4)	(1)	25	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$	0,74
	(2)	25	$3{,}20 \cdot 10^{-7}$	6,49
Цианистоводородная (HCN)		25	$4{,}93 \cdot 10^{-10}$	9,31

[a] В скобках цифрами указаны ступени диссоциации многоосновных кислот. — *Прим. перев.*

IX.B.3. Константы диссоциации некоторых азотсодержащих оснований в воде

Данные, приведенные в табл. 31, взяты из источников [16, 24]. Величины K_a и pK_a относятся к сопряженным кислотам; сильные основания характеризуются высокими значениями pK_a.

Таблица 31

Основание [a]	T, °C	K_a	pK_a
Аммиак	25	$5{,}66 \cdot 10^{-10}$	9,247
Анилин	25	$2{,}34 \cdot 10^{-5}$	4,630
Бензиламин	25	$4{,}67 \cdot 10^{-10}$	9,33
1, 8-*бис*-(Диметиламино)нафталин [б]	25	$4{,}27 \cdot 10^{-13}$	12,37
н-Бутиламин	20	$1{,}67 \cdot 10^{-11}$	10,777

Продолжение

Основание [a]		T, °C	K_a	pK_a
Гексаметилендиамин	(1)	20	$7,85 \cdot 10^{-12}$	11,105
	(2)	20	$9,68 \cdot 10^{-11}$	10,014
Диизопропиламин		21	$7,41 \cdot 10^{-12}$	11,13
Диметиламин		25	$1,85 \cdot 10^{-11}$	10,732
Дифениламин		25	$1,62 \cdot 10^{-1}$	0,79
Диэтиламин		20	$8,13 \cdot 10^{-12}$	11,090
Изохинолин		20	$4,17 \cdot 10^{-6}$	5,38
Метиламин		25	$2,70 \cdot 10^{-11}$	10,657
N-Метиланилин		25	$1,41 \cdot 10^{-5}$	4,848
Морфолин		25	$4,67 \cdot 10^{-9}$	8,33
Мочевина		21	$7,94 \cdot 10^{-1}$	0,10
Пиперазин	(1)	23,5	$1,48 \cdot 10^{-10}$	9,83
	(2)	23,5	$2,76 \cdot 10^{-6}$	5,56
Пиперидин		25	$7,53 \cdot 10^{-12}$	11,123
Пиразин	(1)	27±2	$2,24 \cdot 10^{-1}$	0,65
Пиридин		25	$6,17 \cdot 10^{-6}$	5,21
Пиримидин		20	$2,24 \cdot 10^{-1}$	0,65
Пирролидин		25	$5,37 \cdot 10^{-12}$	11,27
Пурин		20	$4,07 \cdot 10^{-3}$	2,39
о-Толуидин		25	$3,55 \cdot 10^{-5}$	4,45
м-Толуидин		25	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
п-Толуидин		25	$8,32 \cdot 10^{-6}$	5,08
Триметиламин		25	$1,55 \cdot 10^{-10}$	9,81
Триэтиламин		18	$9,77 \cdot 10^{-12}$	11,01
Хинолин		25	$1,35 \cdot 10^{-5}$	4,87
Циклогексиламин		24	$2,19 \cdot 10^{-11}$	10,66
Этиламин		20	$1,56 \cdot 10^{-11}$	10,807
Этилендиамин	(1)	20	$8,41 \cdot 10^{-11}$	10,075
	(2)	20	$1,04 \cdot 10^{-7}$	6,985

[a] В круглых скобках указаны ступени диссоциации.—*Прим. перев.*

[б] Это соединение известно также под названием «протонная губка» («Proton Sponge»). Обладает необычными свойствами в органических реакциях.

IX.B.4. Приближенные значения pK_a для некоторых классов веществ и отдельных соединений

Некоторое представление о влиянии структуры соединений на их кислотность дает табл. 32, в которой приведены приблизительные значения pK_a. Значения pK_a выше 15 и ниже —2 носят лишь ориентировочный характер. Величины pK_a, разумеется, зависят от природы растворителя, поэтому в некоторых случаях при изменении характера растворителя порядок относительной кислотности может изменяться. Приведенные данные взяты из книг [22, 23].

IX.B.5. Приближенные данные о кислотности некоторых С—Н-кислот

В соответствии с определением, данным в [18], С—Н-кислоты представляют собой «органические соединения, которые при взаимодействии с подходящим основанием отдают ему протон с разрывом связи угле-

Таблица 32

Сопряженная кислота	Сопряженное основание	pK_a
$SbF_5 \cdot FSO_3H$	$SbF_5 \cdot FSO_3^-$	< -20
HPF_6	PF_6^-	-20
$R-\overset{+}{N}(OH)=O$	RNO_2	-12
$HClO_4$	ClO_4^-	-10
$R-C\equiv N^+-H$	RCN	-10
HI	I^-	-10
$R-C(=\overset{+}{O}-H)-H$	$R-C(=O)-H$	-8
$ArC(=\overset{+}{O}-H)-OR$	$ArC(=O)-OR$	$-7,4$
$ArCH(=\overset{+}{O}-H)$	$ArCH(=O)$	-7
$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	-7
HCl	Cl^-	-7
циклогексанон, протонированный по кислороду ($C_6H_{10}=\overset{+}{O}-H$)	циклогексанон ($C_6H_{10}=O$)	-7
ArS^+H_2	$ArSH$	-7
ArO^+H_2	$ArOH$	-7
$CH_3C(=\overset{+}{O}-H)-OH$	$CH_3C(=O)-OH$	$-6,5$
$(CH_3)_2SH^+$	$(CH_3)_2S$	$-5,2$
$(CH_3)_2OH^+$	$(CH_3)_2O$	$-3,5$
$CH_3OH_2^+$	CH_3OH	-2
трет-$BuOH_2^+$	*трет*-$BuOH$	-2
HNO_3	NO_3^-	$-1,4$
$R-C(=O)-NH_3^+$	$R-C(=O)-NH_2$	-1
CF_3CO_2H	$CF_3CO_2^-$	0
2,4,6-$(O_2N)_3C_6H_2OH$	2,4,6-$(O_2N)_3C_6H_2O^-$	$0,4$
CCl_3CO_2H	$CCl_3CO_2^-$	$0,9$
$CHCl_2CO_2H$	$CHCl_2CO_2^-$	$1,3$
$(C_6H_5SO_2)_2NH$	$(C_6H_5SO_2)_2N^-$	$1,4$
CH_2ClCO_2H	$CH_2ClCO_2^-$	$2,8$
HF	F^-	3,[illegible]

Продолжение

Сопряженная кислота	Сопряженное основание	pK_a
HNO_2	NO_2^-	3,29
$CH_2(NO_2)_2$	$^-CH(NO_2)_2$	3,6
HCO_2H	HCO_2^-	3,7
$2,4-(O_2N)_2C_6H_3-OH$	$2,4-(O_2N)_2C_6H_3-O^-$	4
$ArNH_3^+$	$ArNH_2$	4
$HC(=O)-CH_2-CH(=O)$	$HC(=O)-{}^-CH-CH(=O)$	5
CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$	5
$C_5H_5\overset{+}{N}H$	C_5H_5N	5,2
H_2CO_3	HCO_3^-	6,35
H_2S	HS^-	7,00
$O_2N-C_6H_4-OH$	$O_2N-C_6H_4-O^-$	7,2
ArSH	ArS^-	8
$(CH_3)_3\overset{+}{N}-C_6H_4-OH$	$(CH_3)_3\overset{+}{N}-C_6H_4-O^-$	8
$CH_3CH_2NO_2$	$CH_3C^-HNO_2$	8,5
HCN	^-CN	9,1
NH_4^+	NH_3	9,24
$m-O_2N-C_6H_4-OH$	$m-O_2N-C_6H_4-O^-$	9,3
сукцинимид (NH, 2 C=O)	анион сукцинимида (N^-)	9,6

Продолжение

Сопряженная кислота	Сопряженное основание	pK_a
C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	9,98
RNH_3^+	RNH_2	~10
$R_2NH_2^+$	R_2NH	
R_3NH^+	R_3N	
$C_6H_5SO_2NH_2$	$C_6H_5SO_2NH^-$	10,1
CH_3NO_2	$^-CH_2NO_2$	10,2
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10,33
$o\text{-}HOC_6H_4CO_2^-$	$o\text{-}^-OC_6H_4CO_2^-$	13,4
$(RO_2C)_2CH_2$	$(RO_2C)_2CH^-$	13
C_5H_6	$C_5H_5^-$	15
H_2O	^-OH	15,7
CH_3OH	CH_3O^-	16
CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2O^-$	18
$PhC{\equiv}C{-}H$	$PhC{\equiv}C^-$	18,5
трет-BuOH	*трет*-BuO$^-$	19
$CH_3C(O)CH_3$	$CH_3C(O)CH_2^-$	20
$CH_3SO_2CH_3$	$CH_3SO_2CH_2^-$	23
$HC{\equiv}CH$	$HC{\equiv}C^-$	25
$RC(O)NH_2$	$RC(O)NH^-$	25
$ArC(O)NH_2$	$ArC(O)NH^-$	25
Ph_3CH	Ph_3C^-	31,5
$PhCH_3$	$PhCH_2^-$	35
NH_3	NH_2^-	36
$CH_2{=}CH_2$	$CH_2{=}CH^-$	36,5
C_6H_6	$C_6H_5^-$	37
CH_4	CH_3^-	40

род — водород». Так как эти соединения относятся к очень слабым кислотам ($pK_a > 15$), прямые измерения термодинамических констант равновесия приводят к большим погрешностям. Существует несколько методов определения pK_a слабых кислот; для детального ознакомления с методами измерения в каждом отдельном случае рекомендуется литература, ссылки на которую указаны в табл. 33. Значения pK_a, приведенные в табл. 33, носят лишь ориентировочный характер и могут

Таблица 33

Соединение	pK_a	Литература	Соединение	pK_a	Литература
$O_2N\underline{CH_2}NO_2$	3,6	25	$PhC(=O)\underline{CH_3}$	19	27
$O_2N\underline{CH_2}CO_2CH_3$	5,8	25	$CH_3C(=O)\underline{CH_3}$	20	25
$COCH_3$, —$\underline{H}$, =O	8	25	H, $\underline{H}$	21	27
$CH_3\underline{CH_2}NO_2$	8,6	25	$C\underline{H}_3CO_2^-$	24	25
$NC\underline{CH_2}CO_2C_2H_5$	9	25	$RO_2C\underline{CH_2}R$	24,5	25
$CH_3C(=O)\underline{CH_2}C(=O)CH_3$	9	25	$C\underline{H}_3CN$	25	25
O, $COCH_3$, —$\underline{H}$	10	25	$CH_3C(=O)N\underline{H_2}$	25	25
CH_3NO_2	10,6	25	$CH_3S(=O)\underline{CH_3}$	31,3	18
$CO_2C_2H_5$, —$\underline{H}$, =O	10,5	25	$Ph_3C\underline{H}$	31,5	28
$CH_3C(=O)\underline{CH_2}COR$	11	25	$Ph_2\underline{CH_2}$	33	28
O, $CO_2C_2H_5$, —$\underline{H}$	11,5	25	$Ph\underline{CH_3}$	35	18
$NC\underline{CH_2}CN$	11—12	25	$CH_2{=}CH{—}\underline{CH_3}$	35,5	18
$RO_2C\underline{CH_2}CO_2R$		25	$H_2C{=}CH_2$	36,5	18
H, $\underline{H}$	14—15	26	Бензол	37	18
$PhC{\equiv}C{—}\underline{H}$	18,5	27	Циклопропан	39	18
			CH_4	40	18
			CH_3CH_3	42	18
			Циклобутан	43	18
			$CH_3CH_2\underline{CH_3}$	44	18
			Циклопентан	44	18
			Циклогексан	45	18

существенно изменяться с изменением природы растворителя. Обзор свойств обсуждаемых в этом разделе кислот опубликован в статье [17].

IX.В.6. Функция кислотности Гаммета и другие функции кислотности [31—33]

а. Теория

Активность и концентрацию ионов водорода обычно определяют путем измерения значений pH, однако такая оценка кислотности имеет смысл лишь при использовании *очень разбавленных растворов* и *индивидуального растворителя*, как правило воды. Для определения кислотности концентрированных растворов, а также неводных или смешанных растворителей необходимо вводить другой параметр. Таким параметром является *функция кислотности*, характеризующая протонодонорную способность среды и имеющая большое значение при исследовании кинетики реакций, катализируемых кислотами и основаниями.

Наиболее широко известна и хорошо изучена функция кислотности Гаммета H_0, которая представляет собой самый удобный параметр для сравнения кислотности различных сред и существенно лучше в этом смысле, чем обычный показатель кислотности pH, определяемый простой стехиометрической концентрацией кислоты:

$$H_0 = pK_{HB^+} - \lg \frac{c_{HB^+}}{c_B} = -\lg \frac{a_{H^+}\gamma_B}{\gamma_{HB^+}} = -\lg h_0.$$

В идеальном случае величина H_0 однозначно характеризует кислотность раствора какой-либо кислоты, например 85%-ного раствора H_2SO_4 (для смесей D_2SO_4/D_2O вводится соответствующая функция D_0). Исходя из этого, можно затем получить шкалу H_0 как функцию концентрации H_2SO_4. Следует отметить, что для разбавленных водных растворов $H_0 \to$ pH. Шкала H_0 была разработана с использованием серии так называемых индикаторных оснований B — слабых оснований, степень протонирования (или депротонирования) которых в сильных кислотах может быть легко определена (например, спектрофотометрическим методом). Таким образом, если имеется ряд значений H_0, измеренных с помощью серии слабых оснований различной силы, то в идеальном случае степень ионизации любого другого слабого основания должна описываться приведенным выше уравнением; в этом случае зависимость $\lg(c_{HB^+}/c_B)$ от H_0 должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным —1,00 для всех нейтральных оснований (акцепторов протона). Если это условие выполняется, то шкала H_0 будет зависеть только от используемого раствора кислоты и не будет зависеть от индикатора (основания), применяемого для определения кислотности; для того чтобы это условие выполнялось, необходимо, чтобы отношение γ_B/γ_{HB^+} и его зависимость от концентрации кислоты были одинаковыми для всех нейтральных оснований в данном растворе кислоты. На практике эти положения выполняются далеко не для всех оснований, и понятие «функция кислотности Гаммета» реально применимо лишь к такой шкале H_0, которая получена из измерений констант ионизации некоторых первичных аминов, используемых в качестве индикаторов (главным образом замещенных анилинов). По определению, основанием Гаммета является такое соединение, для которого зависимость $\lg(c_{HB^+}/c_B)$ от H_0 представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным единице; эти соединения не обязательно должны быть аминами и могут иметь любую структуру. С помощью негамметовских оснований разработаны другие функции кислотности; некоторые примеры таких функций и символы, используемые для их обозначения, приведены в табл. 34. Известно большое количество функций кислотности (H_0''', H_A, H_I и др.), полученных для конкретных реакционных систем; подробные сведения об этих функциях можно найти в работах [31—33].

6. Значения H_0 для водных растворов некоторых кислот при 25 °C

Данные, приведенные в табл. 35, взяты главным образом из [31] и [32]. Сведения о температурных зависимостях H_0 для водных растворов

Таблица 34

Функция кислотности	Система
$H_- = -\lg \frac{(a_{H^+})(\gamma_{B^-})}{\gamma_{HB}}$	Для отрицательно заряженных (не нейтральных) оснований, например $BH \to B^- + H^+$, где BH — индикатор, представляющий собой нейтральную кислоту
$J_0 = -\lg \frac{(a_{H^+})(\gamma_{ROH})}{(a_{H_2O})(\gamma_{R^+})} = H_0 + \lg a_w$	Функция кислотности Голда — Гэйса (обозначается также C_0 и H_R); описывает равновесие между спиртами и карбониевыми ионами
$H_+ = -\lg \frac{(a_{H^+})(\gamma_{HR^+})}{\gamma_{H_2R^{2+}}}$	Эта функция кислотности характеризует способность среды к переносу протона на положительно заряженное основание типа HR^+ с образованием сопряженной кислоты H_2R^{2+}

Таблица 35

%	$-H_0$	M	m	a_w
		Хлористоводородная кислота (соляная кислота)		
3	0,13	0,83	0,85	0,961
6	0,58	1,69	1,71	0,919
9	0,90	2,57	2,71	0,865
12	1,21	3,48	3,74	0,801
15	1,54	4,41	4,83	0,730
18	1,87	5,37	6,04	0,649
22	2,35	6,69	7,75	0,531
26	2,87	8,05	9,65	0,419
30	3,39	9,45	11,76	0,317
34	3,95	10,90	14,14	0,225
36		11,64	15,40	0,186
40		13,15	18,32	0,121
		Серная кислота		
5	0,02	0,520	0,540	
10	0,31	1,085	1,13	0,956
15	0,66	1,685	1,79	0,923
20	1,01	2,32	2,55	0,879
25	1,37	3,00	3,39	0,824
30	1,72	3,73	4,37	0,752
35	2,06	4,49	5,48	0,666
40	2,41	5,31	6,80	0,564
45	2,85	6,18	8,34	0,459
50	3,38	7,11	10,19	0,352

Продолжение

%	$-H_0$	M	m	a_w
55	3,91	8,095	12,45	0,251
60	4,46	9,16	15,30	0,160
65	5,10	10,28	19,12	0,091
70	5,80	11,48	23,5	0,050
75	6,56	12,75	30,6	0,018
80	7,34	14,07	40,8	0,005
85	8,14	15,40	57,7	0,002
90	8,92	16,65	91,6	0,0003
95	9,85	17,76	193,5	
98	10,27			
99	10,57			
99,5	10,83			
99,9	11,42			
100,0	11,94			
		Хлорная кислота		
5	−0,02	0,51	0,523	0,980
10	0,35	1,05	1,100	0,956
15	0,63	1,62	1,765	0,925
20	0,95	2,23	2,49	0,890
25	1,25	2,88	3,32	0,840
30	1,60	3,58	4,26	0,770
35	1,97	4,34	5,36	0,685
40	2,40	5,15	6,63	0,580
45	2,92	6,02	8,15	0,460
50	3,52	6,98	9,95	0,330
55	4,22	8,01	12,10	0,200
60	5,25	9,13	14,92	0,110
65	6,43	10,33	18,45	
70	7,72	11,60	23,20	
75	9,15			
77	9,96			
78,6	10,31			
		Фосфорная кислота		
6	−0,90	0,63	0,64	0,998
10	−0,64	1,08	1,13	0,980
10	−0,33	1,78	1,94	0,963
20	−0,15	2,26	2,55	0,940
26	0,09	3,06	3,59	0,922
30	0,26	3,52	4,38	0,898
35	0,48	4,34	5,50	0,862
40	0,72	5,13	6,81	0,815
45	0,94	5,95	8,35	0,762
50	1,17	6,81	10,20	0,700
55	1,42	7,74	12,45	0,625
60	1,66	8,73	15,30	0,540
65	1,97	9,78	18,95	0,443
70	2,29	10,89	23,80	0,344
75	2,64	12,08	30,6	0,246
80	3,05	13,32	40,8	0,160
85	3,48	14,66	57,9	0,095

H_2SO_4 можно найти в [34]. В таблице приняты следующие обозначения: % — весовые проценты кислоты (в граммах на 100 г раствора), M — молярная концентрация кислоты (в молях на 1 л), m — моляльная концентрация кислоты (в молях на 1000 г растворителя), a_w — активность воды. Некоторые значения H_0, определенные для сверхкислот (имеющих кислотность выше, чем у 100%-ной H_2SO_4), приведены в работе [37].

в. Значения H_- при 25 °С

Таблица 36

Водные растворы KOH и NaOH [35]			Раствор $NaOCH_3$ в метаноле [38]		Смеси диметилсульфоксида с этанолом[a] [36]	
молярность	H_- KOH	H_- NaOH	молярность	H_-	ДМСО, мол. %	H_-
1	14,0	13,9	0,10	15,97	0	13,99
2	14,6	14,4	0,25	16,42	1	14,07
3	14,9	14,7	0,50	16,82	5	14,25
4	15,2	14,9	1,00	17,32	10	14,45
5	15,5	15,2	1,50	17,69	20	14,92
6	15,8	15,4	2,00	18,01	30	15,40
7	16,2	15,6	2,50	18,31	40	16,11
8	16,5	15,8			50	17,03
9	16,8	16,0			60	17,75
10	17,3	16,2			70	18,45
11	17,7	16,5			80	18,97
12	18,2	16,8			90	19,68
13		17,1			95	20,68
14		17,5				
15		17,8				
16		18,1				

[a] Смеси содержат 10^{-2} М этилата натрия.

IX.Г. СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫХ СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ

Обсуждаемые в этом разделе основания, как правило, имеют значения pK_a (для соответствующей сопряженной кислоты) выше 15 и поэтому рассматриваются как сильные основания. Более подробные сведения о любом из этих оснований можно найти в монографии Л. Физера и М. Физер [29]; см. также [39]. Ссылки в табл. 37 даны на монографию [29]; примечания в таблице составлены главным образом с использованием сведений из этого источника. Следует иметь в виду, что возможности применения оснований, приведенных в табл. 37, как правило, шире тех, что указаны в примечаниях (здесь отмечены лишь наиболее интересные аспекты); поэтому в тех случаях, когда в таблице сообщается только об одной возможности использования соединения, на практике оно может применяться также во многих других реакциях.

IX.Д. СТАНДАРТНЫЕ БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Приведенные ниже данные могут быть использованы для приготовления большинства стандартных и некоторых специальных буферных растворов с определенными значениями pH. Дополнительную информацию можно найти в справочниках [21] и [30].

Таблица 87

Основание	Формула	Мол. вес	Растворители [a]	Примечания	Литература [20]
Холин	$[(CH_3)_3N^+CH_2CH_2OH]OH^-$	121,18	H_2O, MeOH	По свойствам сходен с тритоном Б	т. I, стр. 169
Щелочь Клайзена	$CH_3OH - KOH$	—	—	Экстрагирует фенолы, не растворимые в водных щелочах	т. I, стр. 131
Амид лития	$LiNH_2$	22,97	EtOH (c), ж-NH_3 (c), $PhCH_3$ (c)	Используется в альдольной конденсации. Удобнее в обращении, чем амид натрия	т. I, стр. 57
Диэтиламид лития	$LiN(C_2H_5)_2$	79,07	$HN(C_2H_5)_2$, ДМЭ, эфир, ТГФ	Используется в реакциях с раскрытием эпоксидного цикла	т. II, стр. 193; т. V, стр. 254
Этилат лития	$LiOC_2H_5$	52,00	EtOH	Используется для получения карбенов из нитрозомочевин и в реакции Виттига	т. IV, стр. 236
Гидрид лития	LiH	7,95	ДМЭ, эфир (c)		т. V, стр. 252
Нитрид лития	Li_3N	34,83	ДО (c), диглим (c)	Оба растворителя существенно увеличивают реакционную способность основания; используются для превращения хлорангидридов кислот в триамиды	т. II, стр. 203; т. V, стр. 256
Натрийнафталин	$[C_{10}H_8]^{\cdot -}Na^+$	151,16	ДМЭ, эфир, ТГФ	Более удобен, чем натрий в ТГФ, для металлирования ацетиленов с концевой тройной связью и соединений, содержащих активные метиленовые группы	т. II, стр. 357; т. V, стр. 316

Фениллитий	C_6H_5Li	84,04	Эфир	Используется в реакциях обмена галоген — литий	т. IV, стр. 48
Фенилкалий	C_6H_5K	116,20	Эфир	Используется для металлирования соединений, содержащих активные метиленовые группы	т. IV, стр. 48
Фенилнатрий	C_6H_5Na	100,10	Эфир	Используется при получении дегидробензола	т. IV, стр. 51
Амид калия	KNH_2	55,13	ж-NH_3, эфир (с)	При контакте с влагой возгорается; используется для нитрования соединений, содержащих активные метиленовые группы, алкилнитратами, при дегидрогалогенировании и расщеплении по Гофману	т. I, стр. 54 т. V, стр. 24
трет-Бутилат калия	$(CH_3)_3COK$	112,21	*трет*-BuOH, ДМЭ (с), ДМФА, ДМСО, эфир (с), PhH (с), Ху (с)	Удобен для различных целей; возможно, наиболее сильное основание из известных алкоголятов	т. I, стр. 147; т. V, стр. 56
Этилат калия	KOC_2H_5	68,16	Эфир (с), EtOH, $PhCH_3$ (с)	Используется как катализатор в реакциях конденсации	т. IV, стр. 235
Гидрид калия	KH	40,11	Суспензия в минеральном масле	Более основен, чем гидрид натрия	т. II, стр. 76; т. V, стр. 224
Гидроокись калия	KOH	56,10	EtOH, MeOH, H_2O	Широко используемое основание; часто применяется в виде растворов в этаноле	т. II, стр. 77; т. V, стр. 224
2-Метил-2-бутилат калия	$CH_3CH_2C(CH_3)_2$—OK	126,24	*трет*-AmOH, эфир, PhH, $PhCH_3$	Используется для получения оксимов из пространственно затрудненных ацетофенонов	т. II, стр. 264

Продолжение

Основание	Формула	Мол. вес	Растворители [a]	Применение	Литература [29]
Амид натрия	$NaNH_2$	39,02	ДМЭ (с), эфир (с), ж-NH_3 (с), PhH (с), $PhCH_3$ (с)	Широко используемое основание; применяется при дегидрогалогенировании; образующиеся на воздухе продукты превращения этого соединения разлагаются со взрывом; поэтому амид в открытой склянке следует использовать до конца	т. I, стр. 58; т. V, стр. 24
Этилат натрия	$NaOC_2H_5$	68,06	EtOH, эфир (с)	Широко используемое основание; часто применяется в реакциях конденсации и алкилирования	т. IV, стр. 237
Гидрид натрия	NaH	24,01	ДМЭ (с), ДМФА (с), эфир (с), PhH (с), $PhCH_3$ (с), Xy (с)	Используется в реакциях конденсации и алкилирования, при получении бензилтозилатов из бензиловых спиртов и тозилхлорида	т. II, стр. 392; т. V, стр. 320
Гидроокись натрия	NaOH	40,00	H_2O	Широко используемое основание	
Метилат натрия	$NaOCH_3$	54,03	ДМФА, ДМСО, эфир (с), MeOH, пентан (с)	Используется для получения дихлоркарбена из этилтрихлорацетата; удобен для различных целей	т. II, стр. 256; т. V, стр. 289

2-Метил-2-бутилат натрия	$CH_3CH_2-C(CH_3)_2-ONa$	94,14	*трет*-AmOH, PhH, $PhCH_3$, Ху, эфир	Обладает большей растворимостью в органических растворителях, в особенности ароматического ряда, чем *трет*-бутилат натрия	т. II, стр. 265; т. V, стр. 289
Метилсульфинилметид натрия (димсилнатрий)	CH_3SOCH_2Na	100,11	ДМСО (натриевую соль получают из NaH и избытка ДМСО)	Используется в реакции Виттига; применяется как обычное основание и в некоторых специальных случаях	т. I, стр. 335; т. V, стр. 134
Гидроокись тетраэтиламмония	$(C_2H_5)_4N^+OH^-$	147,26			т. III, стр. 319
Тритон Б	$C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH$	167,26	EtOH, MeOH, Py	Удобный катализатор для реакций конденсации	т. III, стр. 392
Тритиллитий	$(C_6H_5)_3CLi$	250,25	ДМЭ, эфир, ТГФ	Используется для исследования состава енолят-анионов	т. V, стр. 44
Тритилкалий	$(C_6H_5)_3CK$	282,43	ДМЭ, эфир (с), ж-NH_3	Используется в реакциях алкилирования, ацилирования и введения карбоксильной группы	т. III, стр. 395
Тритилнатрий	$(C_6H_5)_3CNa$	266,32	ДМЭ, эфир, PhH, $PhCH_3$, ж-NH_3	Удобный катализатор для реакций конденсации	т. III, стр. 397

[a] В таблице использованы следующие сокращения и обозначения растворителей: *трет*-BuOH — третичный бутиловый спирт; *трет*-AmOH — третичный амиловый спирт; Ди — диоксан; ДМЭ — диметоксиэтан; ДМФА — диметилформамид; ДМСО — диметилсульфоксид; эфир — диэтиловый эфир; EtOH — этанол; MeOH — метанол; ж-NH_3 — жидкий аммиак, $PhCH_3$ — толуол; PhH — бензол; Py — пиридин; ТГФ — тетрагидрофуран; Ху — ксилол. Символ «с» в скобках после за наименованием растворителя означает, что основание лишь слегка растворимо или образует суспензию в этом растворителе.

Таблица 38 [a]

T, °C	0,1 M HCl	0,05 M раствор тетраоксалата калия	Насыщенный (при 25 °C) раствор битартрата калия	0,05 M раствор бифталата калия	Фосфатный буфер		0,01 M раствор буры	Насыщенный (при 25 °C) раствор $Ca(OH)_2$
					№ 1	№ 2		
0	1,10	1,67		4,00	6,98	7,53	9,46	13,42
5	1,10	1,67		4,00	6,95	7,50	9,40	13,21
10	1,10	1,67		4,00	6,92	7,47	9,33	13,00
15	1,10	1,67		4,00	6,90	7,45	9,28	12,81
20	1,10	1,68	3,56	4,00	6,88	7,43	9,23	12,63
25	1,10	1,68	3,56	4,01	6,87	7,41	9,18	12,45
30	1,10	1,68	3,55	4,02	6,85	7,40	9,14	12,29
35	1,10	1,69	3,55	4,02	6,84	7,39	9,08	12,13
40	1,10	1,69	3,55	4,04	6,81	7,38	9,07	12,01
45	1,10	1,70	3,55	4,05	6,83	7,38	9,04	11,98
50	1,11	1,71	3,55	4,06	6,83	7,37	9,01	11,84
55	1,11	1,72	3,55	4,08	6,83	7,37	8,99	11,71
60	1,11	1,72	3,56	4,09	6,84		8,96	11,57

[a] Растворы готовят следующим образом:

Соляная кислота (0,1 M). Соляную кислоту (степень чистоты «Reagent grade», см. разд. 1) разбавляют до указанной молярности и титруют стандартным основанием. Концентрация готового раствора должна находиться в пределах 0,1000±0,005 M.

Тетраоксалат калия. 1,271 г $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Битартрат калия. Готовят насыщенный при 25±3 °C раствор соли в воде.

Бифталат калия. 1,021 г соли растворяют в воде и разбавляют до 100 мл.

Фосфатный буфер № 1. 3,40 г (0,025 г-моль) KH_2PO_4 и 3,55 г (0,025 г-моль) безводного Na_2HPO_4 растворяют в воде и разбавляют до 1 л.

Фосфатный буфер № 2. 1,183 г (0,008695 г-моль) KH_2PO_4 и 4,320 г (0,03043 г-моль) Na_2HPO_4 растворяют в воде и разбавляют до 1 л.

Бура. 3,81 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ растворяют в воде и разбавляют до 1 л.

Гидроокись кальция. Готовят насыщенный при 25 °C раствор реагента в воде.

IX.Д.1. Значения pH стандартных буферных растворов (табл. 38)

IX.Д.2. Номограммы для ацетатных и фосфатных буферных растворов

На рис. 4 приведена номограмма для фосфатных буферных растворов, которая дает возможность определять молярные концентрации KH_2PO_4 и K_2HPO_4, требуемые для приготовления раствора с необходимым значением pH. Номограмма заимствована из статьи [40]. Предположим, необходимо получить фосфатный буферный раствор с pH 7,4

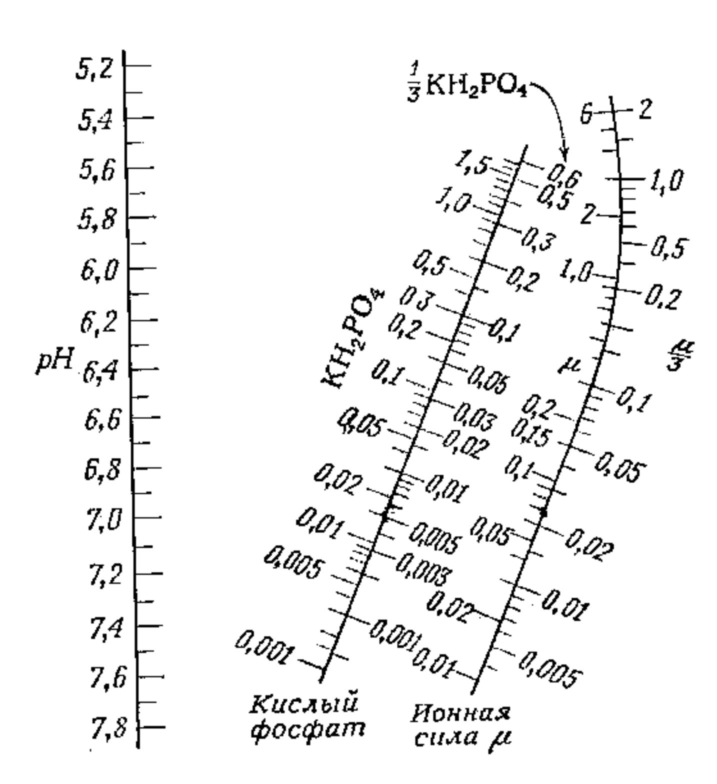


Рис. 4.

и ионной силой 0,10. Концентрации компонентов раствора находят следующим образом: проводят прямую линию между цифрами 7,4 на шкале pH и 0,10 на шкале μ; считывают значение 0,0096 на шкале концентраций KH_2PO_4; концентрацию K_2HPO_4 вычисляют с использованием уравнения, приведенного в верхней части номограммы как разность значений $^1/_3\mu$ и $^1/_3KH_2PO_4$, считываемых по правым частям соответствующих шкал:

$$[K_2HPO_4] = 0,033 - 0,0033 = 0,0297\ M.$$

Номограмма для ацетатных буферных растворов, приведенная на рис. 5, взята из статьи [41]. Например, ацетатный буферный раствор с pH 4,8 и ионной силой 0,01 можно получить из 0,01 М раствора ацетата натрия и 0,0087 М раствора уксусной кислоты.

IX.Д.3. Другие буферные растворы

а) «Трис»: буферные растворы на основе солянокислого *трис*-(оксиметил)аминометана (мол. вес 121,14); поступают в продажу в виде растворов под названием «Trizma» или в виде твердых хлоргидратов. В зависимости от концентрации они имеют следующие значения pH:

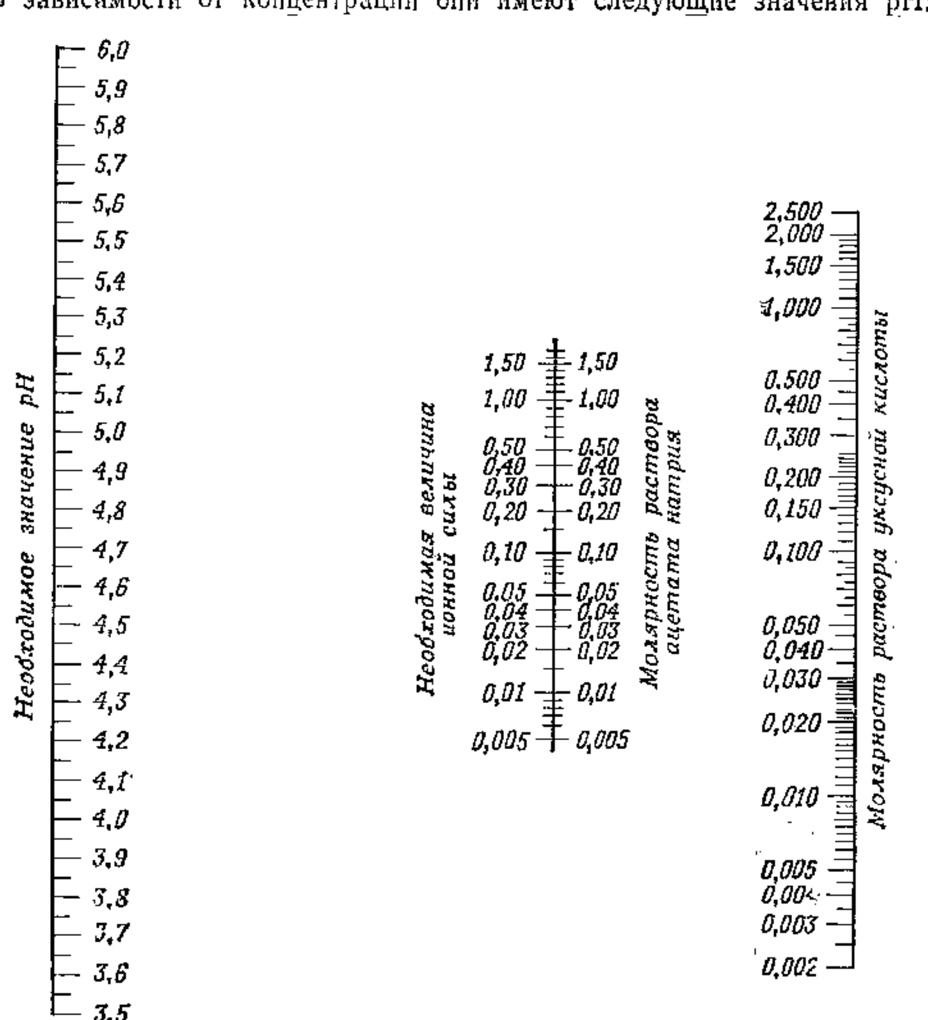


Рис. 5.

7,55—9,67 (5 °C), 7,00—9,10 (25 °C) и 6,70—8,79 (37 °C). Например, 0,05 M раствор имеет pH 9,5, 8,9 и 8,6 при 5, 25 и 37 °C соответственно.

б) Сукцинат: буферный раствор, приготовленный из моно- и динатриевой солей янтарной кислоты, 0,05 M в отношении каждого из компонентов; имеет pH 5,34 при 25 °C.

в) Карбонат: буферный раствор, приготовленный из $NaHCO_3$ и Na_2CO_3, 0,05 M в отношении каждого из компонентов; имеет pH 9,93 при 25 °C.

г) Na_3PO_4: 0,05 M раствор Na_3PO_4; имеет pH 12,04 при 25 °C.

д) Буферные растворы для электрофореза: см. разд. VIII в главе «Хроматография» (гл. 6).

Таблица 39

Название	Формула	Мол. вес	Чистота	Примечания
Бензойная кислота	$C_6H_5CO_2H$	122,123	NBS, HP	0,5 г растворяют в 50%-ном этаноле и титруют с использованием в качестве индикатора фенолфталеина
Бура	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381,360	NBS	Слабая кислота; растворяют в воде; в качестве индикатора при титровании используют метиловый красный
Окись ртути	HgO	216,599	HP	0,5 г HgO и 15 г KBr растворяют в 25 мл воды, освобожденной от CO_2; в качестве индикатора используют бромтимоловый синий
Бикарбонат калия	$KHCO_3$	100,116		В качестве индикатора используют бромкрезоловый зеленый; титруют до начала появления зеленой окраски
Бииодат калия	$KH(IO_3)_2$	389,912		Сильная кислота; обладает низкой растворимостью в воде; в качестве индикатора для титрования используют бромтимоловый синий
Бифталат калия	$KHC_8H_4O_4$	204,224	NBS	Слабая кислота; в качестве индикатора используют фенолфталеин
Битартрат калия	$KHC_4H_4O_6$	188,178	NBS	Растворы при стоянии плесневеют, поэтому рекомендуется их использовать в течение нескольких дней; в качестве индикатора при титровании применяют фенолфталеин
Карбонат натрия	Na_2CO_3	105,988	HP	Соединение гигроскопично, поэтому перед приготовлением растворов его следует высушивать; в качестве индикатора используют бромкрезоловый зеленый, титруют до начала появления зеленой окраски

IX.Е. ПЕРВИЧНЫЕ СТАНДАРТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ *

Первичным стандартом является вещество, которое можно использовать для определения точной концентрации активного реагента. Раствор такого вещества часто называют собственно первичным стандартом, а используемое для его приготовления соединение — первичным стандартным веществом. Стандартные вещества должны иметь очень высокую чистоту (более 99,98%). В табл. 39 перечислены некоторые соединения, используемые в качестве первичных стандартов. Степень чистоты этих соединений указана следующим образом: «очень высокая чистота» (HP — high purity) для поступающих в продажу веществ, включенных в список Chem. Sources (Directories Publishing Co., Flemington, N. J.), и «высокая чистота» (NBS) для эталонных веществ, выпускаемых Национальным бюро стандартов США (National Bureau of Standards).

В качестве первичного стандарта часто используют кипящую при постоянной температуре соляную кислоту; зависимость концентрации HCl от давления хорошо известна (табл. 40).

Таблица 40

Состав соляной кислоты, кипящей при постоянной температуре [30]

Давление, мм рт. ст.	Содержание HCl в дистилляте, вес. %	Вес дистиллята, необходимого для приготовления 1 л 1 н. HCl, г
770	20,197	180,407
760	20,221	180,193
750	20,245	179,979
740	20,269	179,766
730	20,293	179,555

Вторичным стандартом является вещество, концентрация (или чистота) которого точно определена по первичному стандарту. Так, вторичным стандартом может быть раствор гидроокиси натрия, точная концентрация которого измерена титрованием раствором бензойной кислоты высокой чистоты.

IX.Ж. СОСТАВ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ (СТЕПЕНЬ ЧИСТОТЫ «REAGENT GRADE»)

Данные табл. 41, за исключением молекулярных весов, являются приближенными и приведены в настоящем справочнике лишь для того, чтобы дать некоторое представление о реагентах, выпускаемых в США. Более точные сведения обычно указаны на этикетках упаковки, однако следует помнить, что концентрация реагента изменяется при хранении на воздухе. Последнее замечание в особенности относится к растворам гидроокиси аммония. Поэтому для приготовления титрованного раствора рекомендуется использовать концентрированный реагент в объеме, несколько большем вычисленного (см. ниже), и в случае необходимости разбавить раствор. Количество миллилитров концентрированного

* В СССР выпускаются под названием «фиксаналы». — *Прим. перев.*

реагента, необходимого для приготовления 1 л раствора определенной нормальности, можно вычислить по следующему уравнению:

$$V = \frac{100MN}{bpd},$$

где M — молекулярный вес, N — требуемая нормальность, b — основность (для H_2SO_4 значение b равно 2, для H_3PO_4 — 3 и т. д.), p — процентное содержание кислоты (или основания) в концентрированном реагенте, d — удельный вес реагента. Значения p и d обычно указаны на этикетке упаковки.

Таблица 41

Название	Формула	Мол. вес	Нормальность концентрированного реагента	Содержание, вес. %	Удельный вес	Количество, необходимое для приготовления 1 л 1 н. раствора, мл
Азотная кислота	HNO_3	63,012	15,9	70	1,42	63
Аммиак	NH_3	17,031	14,8	29	0,90	65
Бромистоводородная кислота	HBr	80,912	8,90	48	1,50	120
Гидроокись калия	KOH	56,11	11,7	45	1,46	85
Гидроокись натрия	$NaOH$	40,00	19,1	50	1,53	52
Иодистоводородная кислота	HI	127,913	7,57	57	1,70	130
			5,51	47	1,50	180
Муравьиная кислота	HCO_2H	46,025	23,4	90	1,20	43
Серная кислота	H_2SO_4	98,07	36	96	1,84	56
Сернистая кислота	H_2SO_3	82,09	0,7	6	1,02	—
Соляная кислота	HCl	36,461	12,0	37	1,19	83
Уксусная кислота (водная)	$HC_2H_3O_2/H_2O$		6,26	36	1,045	160
Уксусная кислота (ледяная)	$HC_2H_3O_2$	60,052	17,4	99,8	1,05	57
Фосфорная кислота	H_3PO_4	97,994	14,7	85	1,70	69
Фтористоводородная кислота	HF	20,006	28,9	49	1,16	35
Хлорная кислота	$HClO_4$	100,457	11,7	70	1,67	86
			9,5	60	1,54	110

IX.3. ПРИБЛИЖЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ pH КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

В табл. 42 приведены приближенные значения pH растворов различной концентрации для некоторых наиболее важных веществ.

Таблица 42

Соединение	1 н.	0,1 н.	0,01 н.	0,001 н.
Аммиак	11,8	11,3	10,8	10,3
Бензойная кислота			3,1	
Бикарбонат натрия		8,4		
Гидроокись калия	14,0	13,0	12,0	11,0
Гидроокись натрия	14,05	13,07	12,12	11,13
Карбонат натрия		11,5	11,0	
Лимонная кислота		2,1	2,6	
Серная кислота	0,3	1,2	2,1	
Уксусная кислота	2,4	2,9	3,4	3,9
Хлористый водород	0,10	1,07	2,02	3,01
Цианистый водород		5,1		

IX.И. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

В табл. 43 приведены наиболее распространенные индикаторы; указанный интервал pH соответствует переходу окраски (в водных растворах). Данные таблицы взяты из справочника [30]. Индикаторы для титрований в неводных средах подробно обсуждаются в книге [9].

Таблица 43

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска индикатора		Приготовление раствора индикатора
		Кислота	Основание	
Метиловый фиолетовый	0,1—1,5	Желтая	Синяя	0,05%-ный раствор в воде
Метаниловый желтый	1,2—2,3	Красная	Желтая	0,01%-ный раствор в воде
Тимоловый синий (кислая область)	1,2—2,8	Красная	Желтая	0,1 г в 21,5 мл 0,01 н. NaOH + 229,5 мл воды
Тропеолин ОО	1,4—2,6	Красная	Желтая	1%-ный раствор в воде
Метиловый желтый	2,9—4,0	Красная	Желтая	0,1%-ный раствор в 90%-ном этаноле
Бромфеноловый синий	3,0—4,6	Желтая	Синяя	0,1 г в 14,9 мл 0,01 н. NaOH + 235,1 мл воды
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красная	Желтая	0,1%-ный раствор в воде
Бромкрезоловый зеленый	3,8—5,4	Желтая	Синяя	0,1 г в 14,3 мл 0,01 н. NaOH + 235,7 мл воды
Метиловый красный	4,8—6,0	Красная	Желтая	0,02 г в 60 мл этанола + + 40 мл воды
Бромкрезоловый пурпурный	5,2—6,8	Желтая	Пурпурная	0,02%-ный раствор в этаноле
Бромтимоловый синий	6,0—7,6	Желтая	Синяя	0,1%-ный раствор в 50%-ном этаноле
Феноловый красный	6,4—8,0	Желтая	Красная	0,1%-ный раствор в этаноле

Продолжение

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска индикатора		Приготовление раствора индикатора
		Кислота	Основание	
Нейтральный красный	6,8—8,0	Красная	Желтая	0,01 г в 50 мл этанола + 50 мл воды
Тимоловый синий (щелочная область)	8,0—9,6	Желтая	Синяя	0,1%-ный раствор в этаноле
Фенолфталеин	8,2—10,0	Бесцветная	Красная	1%-ный раствор в этаноле
Тимолфталеин	9,4—10,6	Бесцветная	Синяя	0,1%-ный раствор в этаноле
Ализариновый желтый R	10,2—12,0	Желтая	Красная	0,1%-ный раствор в воде
Тропеолин О	11,0—13,0	Желтая	Оранжевая	0,1%-ный раствор в воде
Нитрамин	10,8—13,0	Бесцветная	Коричневая	0,1%-ный раствор в 70%-ном этаноле
1,3,5-Тринитробензол	11,5—14,0	Бесцветная	Оранжевая	0,1%-ный раствор в этаноле

IX.К. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Luder W. F., Zuffanti S.*, The Electronic Theory of Acids and Bases, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1961.
2. *Альберт А., Сержент Е.*, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», М.-Л., 1964.
3. а) *Bates R. G.*, Determination of pH, Wiley, New York, 1964. Есть русский перевод: *Бейтс Р.*, Определение pH, Теория и практика, «Химия», Л., 1968; *Bates R. G.*, J. Res. Nat. Bur. Std., **66A**, 179 (1962); *Staples B. R., Bates R. G.*, J. Res. Nat. Bur. Std., **73A**, 37 (1969); б) *Bates R. G.*, Pure Appl. Chem., **18**, 419 (1969); Solute-Solvent Interactions, Goetzee J. F., Ritchie C. D., Eds., Marcel Dekker, New York, 1969, p. 45.
4. «Specifications for pH Scale», British Standard 1647, British Standards Institution, London, 1961.
5. *Olah G. A., Schleyer P. R.*, Eds., Carbonium Ions, Vol. 1, Wiley, New York, 1968.
6. *Olah G. A.*, Ed., Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 1, Interscience, New York, 1963, p. 169—201.
7. *Satchell D. P. N., Satchell R. S.*, Quantitative Aspects of Lewis Acidity of Covalent Metal Halides and Their Organo Derivatives, Chem. Rev., **69**, 251 (1969).
8. *Davis M. M.*, Acid-Base Behavior in Aprotic Organic Solvents, NBS Monograph 105, 1968.
9. *Gyenes I.*, Titration in Non-Aqueous Media, D. Van Nostrand Co., New York, 1967.
10. *Brauman J. I., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6360 (1971); **92**, 5986 (1970); **93**, 3911, 3914 (1971). См. также *Bohme D., Lee-Ruff E., Young L.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 4608 (1971).
11. *Barlin G. B., Perrin D. D.*, Quart. Rev., **20**, 75 (1966) (кислоты); *Clark J., Perrin D. D.*, Quart. Rev., **18**, 295 (1964) (основания).
12. *Arnett E. W., Quirk R., Larsen J.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3977 (1970); *Palm V. A., Haldna V., Talvic A.*, in «The Chemistry of the Carbonyl Group», S. Patai, Ed., Wiley, New York, 1966, p. 421.
13. *Арнетт Э. М.*, Количественное сравнение слабых органических оснований, в сб. «Современные проблемы физической органической химии», «Мир», М., 1967, стр. 195.
14. *Rochester C. H., Rossall B.*, Trans. Faraday Soc., **65**, 1004 (1969).
15. *Перкампус Г. Г.*, Основность ненасыщенных соединений, в сб. «Новые проблемы физической органической химии», «Мир», М., 1969, стр. 257.
16. *Albert A.*, in «Physical Methods in Heterocyclic Chemistry», Vol. 1, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press, 1963, p. 1.
17. *Стрейтвизер Э., мл., Хэммонс Дж.*, Кислотность углеводородов, в сб. «Новые проблемы физической органической химии», «Мир», М., 1969, стр. 7.
18. *Крам Д.*, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.

19. *Dauphin G., Kergomard A.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **3**, 486 (1961); *Cotton F. A., Stokely P. F.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 294 (1970).
20. *Brauman J. I., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6679 (1970).
21. Handbook of Biochemistry, CRC Press, Cleveland, 1968, pp. J-150 to J-189.
22. *Kortum G., Vogel W., Andrussow K.*, Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution, Plenum Press, New York, 1961.
23. *Flaschka H. A., Barnard A. I., Jr., Sturock P. E.*, Quantitative Analitical Chemistry, Barnes and Noble, New York, 1969.
24. *Perrin D. D.*, Dissociation Constants of Organic Bases, Plenum Press, New York, 1965.
25. *Pearson R. G., Dillon R. L.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2439 (1953).
26. *Dessy R. E., Okuzumi Y., Chen A.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2899 (1962).
27. *McEwen W. K.*, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1124 (1936).
28. *Streitwieser A., Jr., Caiffarin E., Hammons J. H.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 63 (1967).
29. *Fieser L. F., Fieser M.*, Reagents for Organic Synthesis, Vols. 1, 2, Wiley, New York, 1967, 1969. Есть русский перевод: *Физер Л., Физер М.*, Реагенты для органического синтеза, «Мир», М., т. I—III, 1970; т. IV, V, 1971.
30. Handbook of Chemistry and Physics, 47th ed., CRC Press, Cleveland, 1967; The Merck Index, 8th ed., Merck and Co., New York, 1968; Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed., McGraw-Hill, New York, 1967.
31. *O'Connor C. J.*, J. Chem. Educ., **46**, 686 (1969).
32. *Rochester C. H.*, Acidity Functions, Academic Press, London and New York, 1970.
33. *Coussement F.*, Acidity Functions and Their Applications to Acid-Base Catalyses Gordon and Breach, London, 1970.
34. *Tickle P., et al.*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 65.
35. *Schwarzenbach G., Sulzberger R.*, Helv. Chim. Acta, **27**, 348 (1944).
36. *Bowden K., Stewart R.*, Tetrahedron, **21**, 261 (1965).
37. *Gillespie R. J., Peel T., Robinson E.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5083 (1971).
38. *Streitwieser A., Jr., Chang C. J., Young A. T.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 4888 (1972).
39. *House H. O.*, Modern Synthetic Reactions, W. A. Benjamin, New York, 1965, p. 185
40. *Boyd W. C.*, J. Biol. Chem., **240**, 4097 (1965).
41. *Boyd W. C.*, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1035 (1945).

2. СВОЙСТВА АТОМОВ И СВЯЗЕЙ

I. СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

На рис. 5а (стр. 102) приведена таблица элементов Д. И. Менделеева в длиннопериодической форме. В табл. 44 указаны атомные веса, которые соответствуют принятым в 1969 г. на съезде Международного союза чистой и прикладной химии и основаны на договоренности [1], согласно которой относительная атомная масса ^{12}C считается равной 12. Приведенные значения атомных весов относятся к элементам в том виде, как они обнаруживаются в природе, а также к определенным изотопам; все они указаны с точностью до ±1 в последней значащей цифре или с точностью до ±3, если эта цифра набрана в индексе. Величины, приведенные в скобках, обозначают массу изотопа с наибольшим периодом полураспада и хорошо установленной массой.

Остальные данные взяты из нескольких различных источников [2—4]. В каждом случае, когда в этих источниках имело место существенное расхождение данных или встречались существенные ошибки, выбиралось наиболее «правдоподобное» значение, которое приводится в таблице в скобках.

Температуры плавления и кипения приведены в °С при 760 мм рт. ст., за исключением тех случаев, когда вслед за ними в скобках указаны другие давления. Буква «с» после какой-либо цифры означает «сублимация». Плотности приведены в г/см^3 (в г/л для газов) и соответствуют плотностям элементов в естественном состоянии при 20 °С, за исключением тех случаев, когда в скобках указана другая температура. Электроотрицательности приведены согласно сообщениям [5, 6].

Атомные и ковалентные радиусы приведены в ангстремах, а сродство к электрону — в электронвольтах. Потенциалы ионизации также приведены в электронвольтах и в большинстве случаев взяты из публикации Министерства торговли и Национального бюро стандартов США [7]. Эти значения были определены спектроскопическими методами.

Другие, родственные по характеру данные об элементах можно найти в таблице изотопов (табл. 45), а также в разделе, посвященном магнитным свойствам (разд. VIII. И).

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Валентность	Т. пл.	Т. кип.
Азот	N	7	14,0067 [а]	3; 5	−209	−195,8
Актиний	Ac	89	227,0278 [б]		1050	3200
Алюминий	Al	13	26,9815	3	660,2	(2400)
Америций	Am	95	243,0614 [б]	3; 4; 5; 6	995	(2600)
Аргон	Ar	18	$39,94_8$ [а, в]	0	−189,2	−185,8
Астат	At	85	210,9875 [б]	1; 3; 5; 7		
Барий	Ba	56	$137,3_4$	2	(725)	(1140)
Бериллий	Be	4	9,01218	2	1278	(2970)
Берклий	Bk	97	247,0702 [б]	3; 4		
Бор	B	5	10,81 [а, в]	3	(2200)	(3800)
Бром	Br	35	79,904 [а]	1; 3; 5; 7	−7,2	58,78
Ванадий	V	23	50,9414 [а]	3; 5	(1890)	(3000)
Висмут	Bi	83	208,9806	3; 5	271,3	1560
Водород	H	1	1,0080 [а]	1	−259,2	−252,7
Вольфрам	W	74	183,85	6	(3400)	(5900)
Гадолиний	Gd	64	$157,2_5$	3	1312	3000
Галлий	Ga	31	69,72	2; 3	29,78	(2400)
Гафний	Hf	72	$178,4_9$	4	(2150)	5400
Гелий	He	2	4,00260 [а]	0	−269,7	−268,9
Германий	Ge	32	$72,5_9$	4	937,4	(2830)
Гольмий	Ho	67	164,9303	3	1461	2600
Диспрозий	Dy	66	$162,5_0$	3	1407	2600
Европий	Eu	63	151,96	2; 3	826	1439
Железо	Fe	26	55,847	2; 3	1535	3000
Золото	Au	79	196,9665	1; 3	1063	2966
Индий	In	49	114,82	3	156,17	2000
Иод	I	53	126,9045	1; 3; 5; 7	113,6	184,35
Иридий	Ir	77	192,22	3; 4	(2410)	4500
Иттербий	Yb	70	173,04	2; 3	824	1427
Иттрий	Y	39	88,9059	3	(1500)	2927
Кадмий	Cd	48	112,40	2	320,9	764,9
Калий	K	19	39,102	1	63,7	774
Калифорний	Cf	98	249,0748 [б]			
Кальций	Ca	20	40,08	2	850	1490
Кислород	O	8	$15,999_4$ [а, в]	2	−218,8	−182,97
Кобальт	Co	27	58,9332	2; 3	(1493)	(2900)
Кремний	Si	14	28,086 [в]	4	(1410)	2355
Криптон	Kr	36	83,80	0	−157	−153
Ксенон	Xe	54	131,30	0	−111,9	−108

Таблица 44

Плотность	Электро-отрицатель-ность	Радиус атомный	Радиус ковалент-ный	Сродство к электрону	Потенциал ионизации	Символ
1,2506 (0 °C) [г]	3,07	0,92	0,75		14,549	N
10	1,00				6,9	Ac
2,702	1,47	1,43	1,18	0,52	5,986	Al
11,7					6	Am
1,7824 [г]		1,91			15,759	Ar
	1,96				9,5	At
3,51	0,97	2,2	1,98		5,211	Ba
1,848	1,47	1,12	0,90	−0,19	9,322	Be
						Bk
2,34	2,01	0,98	0,82	0,33	8,298	B
3,119 [г]	2,74	1,13	1,14	3,36	11,85	Br
6,1	1,45	1,3			6,740	V
9,80	1,67	1,70	1,46		7,289	Bi
0,0899 [г]	2,20		0,37	0,747	13,598	H
19,3	1,40	1,38			7,98	W
7,895 [д]	1,11	1,79	1,61		6,16	Gd
5,907	1,82	(1,4)	1,26		5,997	Ga
13,2	1,23		1,6		7,003	Hf
0,178 [г]		0,9		0,19	24,586 ± 0,002	He
5,323 (25 °C)	2,02	1,37	1,22		7,89	Ge
8,80	1,10	1,76	1,58		6,19 ± 0,02	Ho
8,536	1,10	1,77	1,59		5,80 ± 0,02	Dy
5,259	1,01	2,04	1,85		5,68 ± 0,03	Eu
7,86	1,64	1,26			7,90 ± 0,01	Fe
19,32	1,42	1,44	1,50		9,223	Au
7,31	1,49	1,66	1,44		5,786	In
4,93	2,21	1,3		3,06	10,457	I
22,42	1,55	1,36			9	Ir
6,98 [д]	1,06	1,93	1,70		6, 2	Yb
4,47 (0 °C)	1,11	1,8	1,62		6,528	Y
8,65	1,46	1,54	1,48		8,993	Cd
0,862	0,91	(2,3)	1,96		4,341	K
						Cf
1,55	1,04	1,97	1,74		6,113	Ca
1,429 (0 °C) [г]	3,50	0,6		1,47	13,618	O
8,9	1,70	(1,3)			7,87 ± 0,02	Co
2,33 (25 °C)	1,74	1,32	1,11	(1,5)	8,151	Si
3,708		1,9			13,999	Kr
5,88 [г]		2,2			12,130	Xe

4 Зак. 813

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Валентность	Т. пл.	Т. кип.
Кюрий	Cm	96	245,0653 [б]	3		
Лантан	La	57	138,9055	3	920	3470
Литий	Li	3	6,941 [а, в]	1	180,5	(1326)
Лоуренсий	Lr	103	256 [б]			
Лютеций	Lu	71	174,97	3	1652	3327
Магний	Mg	12	24,305 [а]	2	650	1107
Марганец	Mn	25	54,9380	2; 3; 4; 6; 7	1245	(2097)
Медь	Cu	29	63,546 [в, д]	1; 2	1083	2595
Менделевий	Md	101	255,0906 [б]			
Молибден	Mo	42	95,94	3; 4; 6	2610	5560
Мышьяк	As	33	74,9216	3; 5	817 [д] (28 атм)	613 (с) [д]
Натрий	Na	11	22,9898	1	97,8	890
Неодим	Nd	60	$144,2_4$	3	1024	3027
Неон	Ne	10	20,179 [а]	0	−248,6	−246
Нептуний	Np	93	237,0482	4; 5; 6	640	
Никель	Ni	28	58,71	2; 3	1455	(2730)
Ниобий	Nb	41	92,9064	3; 5	2468	4930
Нобелий	No	102	255 [б]			
Олово	Sn	50	118,69	2; 4	231,9	2270
Осмий	Os	76	190,2	2; 3; 4; 8	(3000)	(5000)
Палладий	Pd	46	106,4	2; 4; 6	1550	(2927)
Платина	Pt	78	195,09	2; 4	1769	(3800)
Плутоний	Pu	94	242,0587 [б]	3; 4; 5; 6	640	3235
Полоний	Po	84	208,9825 [б]	2; 4; 6	254	962
Празеодим	Pr	59	140,9077	3	935	3127
Прометий	Pm	61	145 [б]	3	1035	2730
Протактиний	Pa	91	231,0359			
Радий	Ra	88	226,0254 [б, в]	2	700	
Радон	Rn	86	222,0175 [б]	0	−71	−61,8
Рений	Re	75	186,2		3180	(5625)
Родий	Rh	45	102,9055	3	1966	(3800)
Ртуть	Hg	80	200,59	1; 2	−38,87	356,9
Рубидий	Rb	37	85,4678 [а]	1	38,9	688

Продолжение

Плотность	Электроотрицательность	Радиус атомный	Радиус ковалентный	Сродство к электрону	Потенциал ионизации	Символ
						Cm
7						
6,15 [д]	1,08	1,86	1,69		5,615±0,03	La
0,531	0,97	1,5	1,34	0,82	5,392	Li
						Lr
9,85	1,14	1,74	1,56		5,41±0,02	Lu
1,738	1,23	1,60	1,30	—0,32	7,646	Mg
7,4 [д]	1,60	1,26			7,434	Mn
8,96	1,75	1,28	1,38		7,726	Cu
						Md
10,22	1,30	1,37			7,099	Mo
5,72 [д]	2,20	1,3	1,19	0,6	9,815	As
0,971	1,01	1,9	1,54	0,47	5,139	Na
7,00 [д]	1,07	1,82	1,64		5,46	Nd
0,900 (0 °C) [г]		1,60		—0,57	21,564	Ne
20,45 [д]	1,22					Np
8,90	1,75	1,24			7,635	Ni
8,57	1,23	1,45			6,881	Nb
		1,45				No
7,31 [д]	1,72	(1,5)	1,41		7,344	Sn
22,5	1,52	1,35			8,7	Os
12,02	1,39	1,37			8,336	Pd
21,45	1,44	1,38			8,962	Pt
19	1,22				5,1±0,5	Pu
9,3 [д]	1,76	1,76			8,426	Po
6,77	1,07	1,83			5,76	Pr
						Pm
	1,14					Pa
(5)	0,97				5,277	Ra
9,73 (0 °C) [г]					10,746	Rn
21	1,46	1,37			7,875	Re
12,4	1,45	1,34			7,463	Rh
13,546	1,44	1,57	1,49	1,54	10,44	Hg
1,53	0,89	2,45	2,11		4,176	Rb

Элемент	Символ	Порядковый номер	Атомный вес	Валентность	Т. пл.	Т. кип.
Рутений	Ru	44	101,07	3; 4; 6; 8	(2400)	(3900)
Самарий	Sm	62	150,4	2; 3	1072	1900
Свинец	Pb	82	207,2 [в]	2; 4	327,4	(1744)
Селен	Se	34	78,96	2; 4; 6	217	685
Сера	S	16	32,06 [в]	2; 4; 6	119 [д]	444,6
Серебро	Ag	47	107,868 [а]	1	960,8	2212
Скандий	Sc	21	44,9559	3	1539	2727
Стронций	Sr	38	87,62 [в]	2	770	1384
Сурьма	Sb	51	$121{,}7_5$	3; 5	630,5	(1380)
Таллий	Tl	81	204,37	1; 3	304	1457
Тантал	Ta	73	180,9479	5	2997	(5425)
Теллур	Te	52	$127{,}6_0$	2; 4; 6	450	990
Тербий	Tb	65	158,9254	3	1356	2800
Технеций	Tc	43	98,9062	6; 7	(2200)	
Титан	Ti	22	$47{,}9_0$	3; 4	(1675)	3260
Торий	Th	90	232,0381	4	(1700)	(4000)
Тулий	Tm	69	168,9342	3	1545	1727
Углерод	C	6	12,011 [в]	2; 4	3500 (c)	4830
Уран	U	92	238,029 [а, в]	4; 6	1132	3818
Фермий	Fm	100	252,0827 [б]			
Фосфор	P	15	30,9788	3; 5	44,2 [д]	280 [д]
Франций	Fr	87	223,0198 [б]	1		
Фтор	F	9	18,9984	1	—219,6	—188,1
Хлор	Cl	17	35,453 [а]	1; 3; 5; 7	—100,98	—34,6
Хром	Cr	24	51,996 [а]	2; 3; 6	(1900)	(2500)
Цезий	Cs	55	132,9055	1	28,7	690
Церий	Ce	58	140,12	3; 4	795	3468
Цинк	Zn	30	65,37	2	907	419,5
Цирконий	Zr	40	91,22	4	1852	(4000)
Эйнштейний	Es	99	254,0881 [б]			
Эрбий	Er	68	$167{,}2_6$	3	1497	2900

[а] Атомный вес, определенный на основании проверенных измерений.
[б] Наиболее долгоживущий из числа общедоступных изотопов.
[в] Точность ограничена вариациями изотопного состава в образцах; отдельные образцы могут
[г] Плотности газов приведены в г/л и соответствуют 760 мм рт. ст. и 20 °С.
[д] Данные приведены для одной аллотропной формы.
[е] По данным Международной таблицы 1973 года атомные веса некоторых элементов несколько
Re 186,207; P 30,97376; Co 132,9054; Zn 65,38 — *Прим. перев.*

Продолжение

Плотность	Электро-отрицательность	Радиус атомный	Радиус ковалентный	Сродство к электрону	Потенциал ионизации	Символ
12,2	1,42	1,33			7,366	Ru
7,54 [д]	1,07	1,66			5,70±0,02	Sm
11,34	1,55	1,75	1,47		7,417	Pb
4,79 [д]	2,48	(1,3)		1,7	9,752	Se
2,07 [д]	2,44	1,27	1,02	2,07	10,360	S
10,5	1,42	1,44	1,53		7,574	Ag
3,0	1,20	(1,6)	1,44		6,561	Sc
2,6	0,99	2,14	1,92		5,694	Sr
6,684 (25 °C)	1,82	(1,5)	1,38		8,641	Sb
11,85	1,44	1,71			6,108	Tl
16,6 (0 °C)	1,33	1,45			7,883	Ta
6,24	2,01	1,60	1,35	2,2	9,009	Te
8,27	1,10	1,77	1,59		6,74	Tb
—	1,36	1,36			7,276	Tc
4,5	1,32	1,45	1,36		6,818	Ti
(11,7)	1,11	1,80	1,65		6,95	Th
9,33	1,11	1,74	1,56		5,81±0,02	Tm
3,51 [а]	2,50	0,914	0,77	(1,2)	11,267	C
18,9	1,22	1,5			6,11±0,05	U
						Fm
1,82 [д]	2,06	(1,2)		0,7	10,980	P
	0,86					Fr
1,696 (0 °C) [г]	4,10	0,68	0,72	3,45	17,426	F
3,214 [г]	2,83		0,98	3,61	13,02	Cl
7,19	1,56	(1,27)			6,765	Cr
1,873	0,86	2,67	2,25		3,894	Cs
6,67 [д]	1,06	1,81	1,65		6,54	Ce
7,14	1,66	1,38	1,31		9,391	Zn
6,4	1,22	1,60	1,48		6,835	Zr
						Es
9,05	1,11	1,75	1,57		6,3±0,1	Er

иметь весьма аномальный изотопный состав.

отличаются от приведенных здесь: Al 26,98154; H 1,0080; Ho 164,9304; K 39,09,; Na 22,98977; Ni 58,70 ;

Порядковый номер – 50 +2 +4 – Состояния окисления
Символ – Sn
Атомный вес – 118,69
-18-18-4 – Электронная конфигурация

IA	IIA	IIIБ	IVБ	VБ	VIБ	VIIБ	VIII	VIII	VIII	IБ	IIБ	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0	Обознач.
1 H +1 −1 1,0080 1																	2 He 0 4,00260 2	K
3 Li +1 6,941 2-1	4 Be +2 9,01218 2-2											5 B +3 10,81 2-3	6 C +2 +4 −4 12,011 2-4	7 N +1 +2 +3 +4 +5 −1 −2 −3 14,0067 2-5	8 O −2 15,9994 2-6	9 F −1 18,9984 2-7	10 Ne 0 20,179 2-8	K-L
11 Na +1 22,9898 2-8-1	12 Mg +2 24,305 2-8-2	Переходные элементы					Группа VIII					13 Al +3 26,9815 2-8-3	14 Si +2 +4 −4 28,086 2-8-4	15 P +3 +5 −3 30,9738 2-8-5	16 S +4 +6 −2 32,06 2-8-6	17 Cl +1 +5 +7 −1 35,453 2-8-7	18 Ar 0 39,948 2-8-8	K-L-M
19 K +1 39,102 -8-8-1	20 Ca +2 40,08 -8-8-2	21 Sc +3 44,9559 -8-9-2	22 Ti +2 +3 +4 47,90 -8-10-2	23 V +2 +3 +4 +5 50,9414 -8-11-2	24 Cr +2 +3 +6 51,996 -8-13-1	25 Mn +2 +3 +4 +7 54,9380 -8-13-2	26 Fe +2 +3 55,847 -8-14-2	27 Co +2 +3 58,9332 -8-15-2	28 Ni +2 +3 58,71 -8-16-2	29 Cu +1 +2 63,546 -8-18-1	30 Zn +2 65,37 -8-18-2	31 Ga +3 69,72 -8-18-3	32 Ge +2 +4 72,59 -8-18-4	33 As +3 +5 −3 74,9216 -8-18-5	34 Se +4 +6 −2 78,96 -8-18-6	35 Br +1 +5 −1 79,904 -8-18-7	36 Kr 0 83,80 -8-18-8	-L-M-N
37 Rb +1 85,4678 -18-8-1	38 Sr +2 87,62 -18-8-2	39 Y +3 88,9059 -18-9-2	40 Zr +4 91,22 -18-10-2	41 Nb +3 +5 92,9064 -18-12-1	42 Mo +6 95,94 -18-13-1	43 Tc +4 +6 +7 98,9062 -18-13-2	44 Ru +3 101,07 -18-15-1	45 Rh +3 102,9055 -18-16-1	46 Pd +2 +4 106,4 -18-18-0	47 Ag +1 107,868 -18-18-1	48 Cd +2 112,40 -18-18-2	49 In +3 114,82 -18-18-3	50 Sn +2 +4 118,69 -18-18-4	51 Sb +3 +5 −3 121,75 -18-18-5	52 Te +4 +6 −2 127,60 -18-18-6	53 I +1 +5 +7 −1 126,9045 -18-18-7	54 Xe 0 131,30 -18-18-8	-M-N-O
55 Cs +1 132,9055 -18-8-1	56 Ba +2 137,34 -18-8-2	57* La +3 138,9055 -18-9-2	72 Hf +4 178,49 -32-10-2	73 Ta +5 180,9479 -32-11-2	74 W +6 183,85 -32-12-2	75 Re +4 +6 +7 186,2 -32-13-2	76 Os +3 +4 190,2 -32-14-2	77 Ir +3 +4 192,22 -32-15-2	78 Pt +2 +4 195,09 -32-16-2	79 Au +1 +3 196,9665 -32-18-1	80 Hg +1 +2 200,59 -32-18-2	81 Tl +1 +3 204,37 -32-18-3	82 Pb +2 +4 207,2 -32-18-4	83 Bi +3 +5 208,9806 -32-18-5	84 Po +2 +4 (209) -32-18-6	85 At (210) -32-18-7	86 Rn 0 (222) -32-18-8	-N-O-P
87 Fr +1 (223) -18-8-1	88 Ra +2 (226) -18-8-2	89** Ac +3 (227) -18-9-2	104 — -32-10-2	105														-O-P-Q

*Лантаниды	58 Ce +3 +4 140,12 -20-8-2	59 Pr +3 140,9077 -21-8-2	60 Nd +3 144,24 -22-8-2	61 Pm +3 (145) -23-8-2	62 Sm +2 +3 150,4 -24-8-2	63 Eu +2 +3 151,96 -25-8-2	64 Gd +3 157,25 -25-9-2	65 Tb +3 158,9254 -27-8-2	66 Dy +3 162,50 -28-8-2	67 Ho +3 164,9303 -29-8-2	68 Er +3 167,26 -30-8-2	69 Tm +3 168,9342 -31-8-2	70 Yb +2 +3 173,04 -32-8-2	71 Lu +3 174,97 -32-9-2	-N-O-P
**Актиниды	90 Th +4 232,0381 -18-10-2	91 Pa +5 +4 231,0359 -20-9-2	92 U +3 +4 +5 +6 238,029 -21-9-2	93 Np +3 +4 +5 +6 237,0482 -22-9-2	94 Pu +3 +4 +5 +6 (244) -24-8-2	95 Am +3 +4 +5 +6 (243) -25-8-2	96 Cm +3 (247) -25-9-2	97 Bk +3 +4 (247) -27-8-2	98 Cf +3 (251) -28-8-2	99 Es (254) -29-8-2	100 Fm (257) -30-8-2	101 Md (256) -31-8-2	102 No (254) -32-8-2	103 Lr -32-9-2	-O-P-Q

Рис. 5а. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева.

В скобках указано массовое число наиболее устойчивого изотопа данного элемента. Таблица заимствована из справочника: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 52nd ed., CRC Press, Cleveland, 1971.

I.А. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atomic Weights of the Elements, 1969., Pure Appl. Chem., **21** (1), 91 (1970).
2. Handbook of Chemistry, 10th ed., N. A. Lange, Ed., McGraw-Hill, 1967.
3. Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., Chemical Rubber Co., 1969—1970.
4. *Eblin L. P.*, The Elements of Chemistry, 2nd ed., Harcourt, Brace and World, 1970.
5. *Allred A. L., Rochow E. G.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 264, 269 (1958).
6. *Allred A. L.*, Ibid., 17, 215 (1961).
7. United States Department of Commerce and National Bureau of Standards Publication, Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, *Franklin J. L., Dillard J. G., Rosenstock H. M., Herron J. T., Droxl K., Field F. H.*, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., 26 (1969).

II. СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Помещенные в табл. 45 данные об изотопах химических элементов заимствованы из справочников [1, 2], а также из наиболее современных таблиц IUPAC, опубликованных в [3].

В таблицу включены все естественные и достаточно доступные искусственные изотопы, имеющие заметный период полураспада. Содержание изотопов в естественных элементах указано в процентах, масса — в шкале $^{12}C = 12{,}0000$, а энергии распада — в МэВ. В таблице использованы следующие сокращенные обозначения: *m* (в верхнем индексе) — метастабильные состояния изотопов-изомеров, β^- — испускание отрицательных бета-частиц (электронов), β^+ — испускание позитронов, α — альфа-распад, ЗЭ — захват электронов, ИП — изомерный переход, СД — самопроизвольное деление. Сечения захвата тепловых нейтронов приведены в барнах ($1б = 10^{-24}$ см^2), микробарнах (мкб), миллибарнах (мб) или килобарнах (кб). В тех случаях, когда захват нейтронов может приводить к образованию более одного изотопа какого-либо элемента, в таблице приведено сечение захвата, соответствующее образованию изомера с наибольшим периодом полураспада.

Магнитные свойства изотопов химических элементов приведены в табл. 175.

Таблица 45

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Водород (H)	1	1	99,984	1,007825	—	—	—	0,332±2 мб
Дейтерий (D)		2	0,0156	2,01400	—	—	—	0,51±0,01 мб
Тритий (T)		3	—	3,01605	12,262 год	β^-	0,01861	< 6,7 мкб
Гелий He	2	3	0,00013	3,01603	—	—	—	< 0,1 мб
		4	~100	4,00260	—	—	—	~0
Литий Li	3	6	7,42	6,01512	—	—	—	45±10 мб
		7	92,58	7,01600	—	—	—	37±4 мб
Бериллий Be	4	7	—	7,0169	53,6 сут	ЗЭ	0,177	
		9	100	9,01218	—	—	—	9,2±0,5 мб
		10	—	10,0135	$2{,}5\cdot10^6$ лет	β^-	0,555	< 1 мб
Бор B	5	10	19,7	10,0129	—	—	—	0,5±0,2 б
		11	80,3	11,00931	—	—	—	5±3 мб
Углерод C	6	12	98,892	12,00000	—	—	—	3,4±0,3 мб
		13	1,108	13,00335	—	—	—	0,9±0,2 мб
		14	—	14,0032	5730 лет	β^-	0,156	$< 10^{-6}$ б
Азот N	7	14	99,635	14,00307	—	—	—	1,81 б
		15	0,365	15,00011	—	—	—	24±8 мкб
Кислород O	8	16	99,759	15,99491	—	—	—	0,178±0,025 мб
		17	0,037	16,9991	—	—	—	235±10 мб
		18	0,204	17,9992	—	—	—	0,21±0,04 мб
Фтор F	9	18	—		109,7 мин	β^+, ЗЭ	1,65	
		19	100	18,99840	—	—	—	9,8±0,7 мб

Неон Ne	10	20	90,92	19,99244	—	—	—	38±10 мб
		21	0,257	20,99395	—	—	—	
		22	8,82	21,99138	—	—	—	36±10 мб
Натрий Na	11	22	—	21,9944	2,62 год	β^+		
		23	100	22,9898	—	—	—	0,4±0,03 б
		24	—	23,99096	14,96 ч	β^-	5,51	
Магний Mg	12	24	78,70	23,98504	—	—	—	52±15 мб
		25	10,13	24,98584	—	—	—	0,18±0,05 б
		26	11,17	25,98259	—	—	—	0,03±0,005 б
		28	—		21,2 ч	β^-	2,61	
Алюминий Al	13	26	—	25,98689	$7,4 \cdot 10^5$ лет	β^+, ЗЭ	4,003	
		27	100	26,98153	—	—	—	232±3 мб
Кремний Si	14	28	92,21	27,97693	—	—	—	160±40 мб
		29	4,70	28,97649	—	—	—	280±90 мб
		30	3,09	29,97376	—	—	—	100±10 мб
		31	—	30,9753	2,62 ч	β^-	1,48	
		32	—	31,9740	~650 лет	β^-	0,21	
Фосфор P	15	31	100	30,99376	—	—	—	190±10 мб
		32	—	31,9739	14,28 сут	β^-	1,710	
		33	—	32,9717	24,4 сут	β^-	0,248	
Сера S	16	32	95,0	31,97207	—	—	—	
		33	0,76	32,97146	—	—	—	15±10 мб
		34	4,22	33,96786	—	—	—	200±100 мб
		35	—	34,9690	87,9 сут	β^-	0,1674	
		36	0,014	35,96709	—	—	—	140±40 мб
Хлор Cl	17	35	75,53	34,96885	—	—		44±2 б
		36	—	35,9797	$3,08 \cdot 10^5$ лет	β^-, ЗЭ, β^+	0,712 (β^-)	100±30 б
		37	24,47	36,9658	—	—	—	430±100 мб

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Аргон Ar	18	36	0,337	35,96755	—	—	—	6±2 б
		37	—	36,9667	35,1 сут	ЗЭ	0,814	
		38	0,063	37,96272	—	—	—	0,8±0,2 б
		39	—	38,964	269 лет	β^-	3,41	500±200 б
		40	99,60	39,9624	—	—	—	650±30 мб
Калий K	19	39	93,22	38,96371	—	—	—	2,2±0,2 б
		40	0,118	39,974	$1,26\cdot10^9$ лет	β^-, ЗЭ, β^+		70±20 б
		41	6,77	40,962	—	—	—	1,3±0,2 б
		42	—	41,963	12,36 ч	β^-	0,60	
		43	—		22,4 ч	β^-	1,82	
Кальций Ca	20	40	96,97	39,96259	—	—	—	430±40 мб
		42	0,64	41,95863	—	—	—	700±160 мб
		43	0,145	42,95878	—	—	—	6,2±1,1 б
		44	2,06	43,95549	—	—	—	1,1±0,3 б
		45	—	44,956	163 сут	β^-	0,252	
		46	0,0033	45,9537	—	—	—	250±100 мб
		47	—	46,954	4,535 сут	β^-	1,979	
		48	0,18	47,9524	—	—	—	1,1±0,1 б
Скандий Sc	21	45	100	44,95592	—	—	—	(25±2 б)
		46	—	45,955	83,9 сут	β^-	2,367	8,0±1 б
Титан Ti	22	44	—		48 лет	ЗЭ	0,16	
		46	7,93	45,95263	—	—	—	0,6±0,2 б
		47	7,28	46,9518	—	—	—	1,7±0,3 б
		48	73,94	47,948	—	—	—	8,3±0,6 б

		49	5,51	48,94787	—	—	—	1,9±0,5 б
		50	5,34	49,9448	—	—	—	140±30 мб
Ванадий V	23	48	—	47,952	16,0 сут	β^+, ЗЭ	4,013	
		49	—	48,948	330 сут	ЗЭ	0,601	
		50	0,25	49,9472	$6\cdot10^{15}$ лет	ЗЭ, β^-		100±60 б
		51	99,75	50,9440	—	—	—	4,8±0,2 б
Хром Cr	24	50	4,31	49,9461	—	—	—	16,0±0,5 б
		51	—	50,945	27,8 сут	ЗЭ	0,752	
		52	83,76	51,9405	—	—	—	0,76±0,06 б
		53	9,55	52,9407	—	—	—	18,2±1,5 б
		54	2,38	53,9389	—	—	—	380±40 мб
Марганец Mn	25	52	—					
		53	—	52,9413	$1,9\cdot10^6$ лет	ЗЭ	0,598	~170 б
		54	—	53,9402	303 сут	ЗЭ	1,379	<10 б
		55	100	54,9381	—	—	—	13,3±0,1 б
		56	—		2,576 ч	β^-	2,7	
Железо Fe	26	54	5,82	53,9396	—	—	—	2,8±0,4 б
		55	—	54,938	2,60 год	ЗЭ	0,232	
		56	91,66	55,9349	—	—	—	2,5±0,3 б
		57	2,10	56,9354	—	—	—	2,5±0,2 б
		58	0,33	57,9333	—	—	—	1,23±0,05 б
		59	—	58,935	45,6 сут	β^-		
		60	—		$3\cdot10^5$ лет	β^-	0,14	
Кобальт Co	27	56	—	55,940	77,3 сут	ЗЭ, β^+	4,57	
		57	—	56,936	270 сут	ЗЭ	0,837	
		58	—	57,936	71,3 сут	ЗЭ, β^+	2,309	(1700±200 б)
		59	100	58,9332	—	—	—	19,9±0,91 б
		60	—	59,934	5,263 год	β^-	2,819	(2,0±0,2 б)

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Никель	28	58	67,88	57,9353	—	—	—	4,4±0,4 б
Ni		59	—	58,934	$8 \cdot 10^4$ лет	ЗЭ	1,072	
		60	26,23	59,9332	—	—	—	2,6±0,2 б
		61	1,19	60,9310	—	—	—	2,5±0,9 б
		62	3,66	61,9283	—	—	—	15±2 б
		63	—	62,930	92 год	β^-	0,067	
		64	1,08	63,9280	—	—	—	1,52±0,24 б
Медь	29	63	69,09	62,9298	—	—	—	4,5±0,2 б
Cu		64	—	63,930	12,80 ч	ЗЭ, β^-, β^+	0,573 (β^-)	< 6000 б
		65	30,91	64,9278	—	—	—	2,3±0,3 б
		67	—					
Цинк	30	64	48,89	63,9291	—	—	—	(0,82±0,01 б)
Zn		65	—	64,926	245 сут	ЗЭ, β^+	1,353	
		66	27,81	65,9260	—	—	—	
		67	4,11	66,9271	—	—	—	
		68	18,57	67,9249	—	—	—	0,09±0,01 б
		70	0,62					
		72	—					
Галлий	31	67	—					
Ga		68	—	67,928	68,3 мин	β^+, ЗЭ	2,919	
		69	60,4	68,9257	—	—	—	1,8±0,4 б
		71	39,6	70,9249	—	—	—	
		72	—					

Германий Ge	32	68	—		275 сут	ЗЭ	~0,7	
		69	—					
		70	20,51	69,9243	—	—	—	
		71	—	70,925	11,4 сут	ЗЭ	0,235	
		72	27,43	71,9217	—	—	—	0,98±0,09 б
		73	7,76	72,9234	—	—	—	14±1 б
		74	36,54	73,9219	—	—	—	0,14±0,3 б
		76	7,76	75,9214	—	—	—	0,09±0,02 б
		77	—					
Мышьяк As	33	71	—					
		73	—					
		74	—	73,924	17,9 сут	β^+, ЗЭ, β^-	1,36	
		75	100	74,9216	—	—	—	4,3±0,1 б
		76	—	75,922	26,4 ч	β^-	2,97	
		77	—	76,921	38,7 ч	β^-	0,686	
Селен Se	34	74	0,87	73,9225	—	—	—	(55±5 б)
		75	—	74,923	120,4 сут	β^-	0,865	
		76	9,02	75,9192	—	—	—	21±2 б
		77	7,58	76,9199	—	—	—	42±4 б
		78	23,52	77,9173	—	—	—	(0,2±0,1 б)
		79	—	78,919	$\leqslant 6{,}5\cdot10^{4}$ лет	β^-	0,154	
		80	49,82	79,9165	—	—	—	
		82	9,19	81,9167	—	—	—	(6±1 мб)
Бром Br	35	76	—					
		77	—	76,921	57 ч	ЗЭ, β^+	1,365	
		79	50,54	78,9183	—	—	—	2,6±0,2 б
		81	49,16	80,9183	—	—	—	
		82	—	81,917	35,34 ч	β^-	3,092	
		83	—					

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Криптон Kr	36	78	0,35	77,9204	—	—	—	2,0±0,5 б
		79	—					
		80	2,27	79,9164	—	—	—	14±2 б
		81	—	80,917	$2{,}1 \cdot 10^5$ лет	ЗЭ	0,29	
		82	11,56	81,9135	—	—	—	32±15 б
		83	11,55	82,914	—	—	—	180±40 б
		84	56,90	83,912	—	—	—	(0,1±0,03 б)
		85	—	84,913	10,76 год	β^-	0,67	
		86	17,37	85,911	—	—	—	0,06±0,02 б
Рубидий Rb	37	83	—					
		84	—	83,914	33,0 сут	ЗЭ, β^+, β^-	2,68	
		85	72,15	84,9117	—	—	—	(0,45±0,04 б)
		86	—	85,911	18,66 сут	β^-	1,78	
		87	27,85	86,909	$4{,}8 \cdot 10^{10}$ лет	β^-	0,274	0,12±0,03 б
Стронций Sr	38	83	—					
		84	0,56	83,9134	—	—	—	0,57±0,05 б
		85	—	84,913	64,0 сут	ЗЭ	1,11	
		86	9,86	85,9094	—	—	—	
		87^m	—		2,83 ч	ИП, ЗЭ		
		87	7,02	86,9089	—	—	—	
		88	82,56	87,9056	—	—	—	5±1 мб
		89	—	88,907	52,7 сут	β^-	1,463	0,5±0,1 б
		90	—	89,907	27,7 лет	β^-	0,546	0,9±0,5 б
Иттрий Y	39	87	—	86,911	80 ч	ЗЭ, β^+	1,7	
		88	—	87,910	108,1 сут	ЗЭ, β^+	3,621	

		89	100	88,9054	—	—	—	1,3±0,1 б
		90	—		64 ч	β^-	2,27	
		91	—	90,907	58,8 сут	β^-	1,545	1,4±0,3 б
Цирконий Zr	40	88	—					
		89	—					
		90	51,46	89,9043	—	—	—	0,1±0,07 б
		91	11,23	90,9053	—	—	—	(1,58±0,12 б)
		92	17,11	91,9046	—	—	—	0,25±0,12 б
		93	—	92,9057	$1{,}5 \cdot 10^6$ лет	β^-	0,090	< 4 б
		94	17,40					
		95	—	94,9077	65,5 сут	β^-	1,121	
		96	2,80					
Ниобий Nb	41	91	—					
		92	—					
		93^m	—		13,6 год	ИП		
		93	100	92,9060	—	—	—	
		94	—	93,9057	$2{,}0 \cdot 10^4$ лет	β^-	2,06	(11±2 б)
		95^m	—					
		95	—	94,9065	35,0 сут	β^-	0,925	< 7 б
Молибден Mo	42	92	15,84	91,9063	—	—	—	< 0,3 б
		93	—	92,9062	> 100 лет	ЭЗ		
		94	9,04	93,9047	—	—	—	
		95	15,72	94,9046	—	—	—	14,4±0,5 б
		96	16,53	95,9046	—	—	—	1,2±0,6 б
		97	9,46	96,9058	—	—	—	2,2±0,7 б
		98	23,78	97,9055	—	—	—	
		99	—	98,909	66,7 ч	β^-	1,37	
Технеций Tc	43	95^m	—					
		96	—					
		97^m	—					

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Технеций Tc		97	—		$2,6 \cdot 10^6$ лет	ЗЭ	~0,3	
		98	—	97,9072	$1,5 \cdot 10^6$ лет	β^-	1,7	
		99^m	—		6,049 ч	ИП	0,1427	
		99	—	98,908	$2,12 \cdot 10^5$ лет	β^-	0,292	22±3 б
Рутений Ru	44	96	5,51	95,9076	—	—	—	0,21±0,02 б
		97	—		2,88 сут	ЗЭ	~1,2	
		98	1,87	97,9055	—	—	—	<8 б
		99	12,72	98,9061	—	—	—	10,6±0,6 б
		100	12,62	99,9030	—	—	—	10,4±0,7 б
		101	17,07		—	—	—	3,1±0,9 б
		102	31,61	101,9037	—	—	—	1,4 б
		103	—		39,5 сут	β^-	0,71	
		104	58,58	103,9055	—	—	—	0,47±0,2 б
		106	—		368 сут	β^-	0,0394	116±15 мб
Родий Rh	45	101^m	—		4,4 сут	ЗЭ, ИП	0,157 (ИП)	
		101	—		3,0 год	ЗЭ	0,56	
		102^m	—		2,9 год	ЗЭ	2,3	
		102	—		206 сут	ЗЭ, β^+, β^-	1,15 (β^-)	
		103	100	102,9048	—	—	—	11±1 б
		105			35,88 ч	β^-	0,565	
		106			30 с	β^-	3,54	
Палладий Pd	46	102	0,96	101,9049	—	—	—	4,8±1,5 б
		103	—		17,0 сут	ЗЭ	0,56	
		104	10,97	103,9036	—	—	—	
		105	22,23	104,9046	—	—	—	

		106	27,33	105,9032	—	—	—	279±29 мб
		107	—		~$7\cdot10^6$ лет	β^-	0,035	
		108	26,71	107,9030	—	—	—	12±2 б
		109	—		13,47 ч	β^-	1,115	
		110	11,81		—	—	—	
Серебро Ag	47	105	—		40 сут	ЗЭ		
		107	51,82	106,9041	—	—	—	35±5 б
		108^m	—		> 5 лет	ЗЭ, ИП	0,110	
		109	48,18	108,9047	—	—	—	(4,2±0,7 б)
		110^m	—		255 сут	β^-, ИП		82±11 б
		110	—		24,4 с	β^-, ЗЭ	~2,9	
		111	—		7,5 сут	β^-	1,05	
Кадмий Cd	48	106	1,22	105,907	—	—	—	1,0±0,5 б
		108	0,88	107,9040	—	—	—	(1,5±0,5 б)
		109	—		453 сут	ЗЭ	0,16	
		110	12,39	109,9030	—	—	—	
		111	12,75	110,9042	—	—	—	
		112	24,07	111,9028	—	—	—	
		113^m	—		13,6 год	β^-, ИП	0,58	
		113	12,26	112,9046	—	—	—	$2\cdot10^4$±300 б
		114	28,86	113,9036	—	—	—	(0,36±0,007 б)
		115^m	—		43 сут	β^-, ИП	1,62 (β^-)	
		115	—		53,5 ч	β^-	1,45	
		116	7,58	115,9050	—	—	—	
Индий In	49	111	—		2,81 сут	ЗЭ		
		113^m	—		99,8 мин	ИП	0,3916	
		113	4,28	112,9043	—	—	—	
		114^m	—		50,0 сут	ИП, ЗЭ	0,191	
		115	95,72	114,9041	—	—	—	

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Олово Sn	50	112	0,96	111,9040	—	—	—	0,8±0,2 б
		113	—		115 сут	ЗЭ	1,02	
		114	0,66	113,9030	—	—	—	
		115	0,35	114,9035	—	—	—	
		116	14,30	115,9021	—	—	—	6±2 мб
		117^m	—		14,0 сут	ИП	0,317	
		117	7,61	116,9031	—	—	—	
		118	24,03	117,9018	—	—	—	
		119^m	—		~250 сут	ИП	0,089	
		119	8,58	118,9034	—	—	—	
		120	32,85		—	—	—	~1 мб
		121^m	—		76 лет	β^-	0.45	
		121	—		27,5 ч	β^-	0.333	
		122	4,72	121,9034	—	—	—	1,0±0,5 мб
		123^m	—		125 сут	β^-	1,42	
		124	5,94	123,9052	—	—	—	4±2 мб
		125	—		9,4 сут	β^-	2,39	
		126	—		~10^5 лет	β^-		
Сурьма Sb	51	119	—		38,0 ч	ЗЭ		
		120^m	—		15,89 мин	β^+, ЗЭ	2,69	
		121	57,25	120,9038	—	—	—	6,2±0,3 б
		122	—		2,80 сут	β^-, β^+, ЗЭ	1,972 (β^-)	
		123	42,75	122,9041	—	—	—	3,4±0,8 б
		124	—		60,4 сут	β^-	2,916	6,5±1,5 б
		125	—		2,71 год	β^-	0,764	
		126	—		12,5 сут	β^-	3,7	
		127	—		93 ч	β^-	1,60	

Теллур Te	52	119^m	—		4,68 сут	ЗЭ	~2,6	
		120	0,089	119,9045	—	—	—	0,34±0,06 б
		121^m	—		154 сут	ИП, ЗЭ, β^+	0,293 (ИП)	
		121	—		17 сут	ЗЭ	1,29	
		122	2,46	121,9030	—	—	—	1,7±0,8 б
		123^m	—		117 сут	ИП	0,247	
		123	0,87	122,9042	$1,2 \cdot 10^{13}$ лет	ЗЭ	~0,06	410±30 б
		124	4,61	123,9028	—	—	—	6,8±1,3 б
		125^m	—		58 сут	ИП		
		125	6,99	124,9044	—	—	—	1,56±0,16 б
		126	18,71	125,9032	—	—	—	125±23 мб
		127^m	—		109 сут	ИП, β^-	0,0887 (ИП)	
		127	—		9,4 ч	β^-	0,69	
		128	31,79	127,9047	—	—	—	14±4 мб
		129^m	—		34,1 сут	ИП, β^-	1,60 (ИП)	
		129	—		68,7 мин	β^-	1,48	
		130	34,48	129,9067				0,02±0,01 б
		132	—		77,7 ч	β^-	0,50	
Иод I	53	124	—		4,15 сут	ЗЭ, β^+	3,17	
		125	—		60,2 сут	ЗЭ	0,149	900±90 мб
		126	—		12,8 сут	ЗЭ, β^-, β^+	2,150	
		127	100	126,9004	—	—	—	6,2±0,2 б
		129	—		$1,7 \cdot 10^7$ лет	β^-	0,189	9±1 б
		130	—		12,3 ч	β^-	2,99	18±3 б
		131	—		8,05 сут	β^-	0,970	~0,7 б
		132	—		2,26 ч	β^-	3,56	
Ксенон Xe	54	124	0,096	123,9061	—	—	—	100±20 б
		126	0,090	125,9042	—	—	—	1,5±1,0 б
		128	1,92	127,9035	—	—	—	
		129^m	—		8,0 сут	ИП	0,236	
		129	26,44	128,9048	—	—	—	21±7 б

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Ксенон Xe		130	4,08	129,9035	—	—	—	
		131^m	—		11,8 сут	ИП	0,163	
		131	21,18	130,9051	—	—	—	110±20 б
		132	26,89	131,9042	—	—	—	50±20 мб
		133	—		5,270 сут	β^-	0,427	
		134	10,44	133,9054	—	—	—	0,23±0,02 б
		136	8,87	135,9072	—	—	—	280±28 мб
Цезий Cs	55	131	—		9,70 сут	ЗЭ	0,35	
		132	—		6,59 сут	ЗЭ, β^-, β^-	2,09	
		133	100	132,9051	—	—	—	27,4±1,5 б
		134	—		2,046 год	β^-	2,062	134±12 б
		135	—		$3,0 \cdot 10^6$ лет	β^-	0,210	8,7±0,5 б
		136	—		13,7 сут	β^-	2,54	
		137	—		30,0 год	β^-	1,176	110±33 мб
Барий Ba	56	130	0,101	129,9062	—	—	—	11±3 б
		131	—		12,0 сут	ЗЭ	1,16	
		132	0,097	131,9057	—	—	—	8,5±1,0 б
		133^m	—		38,9 ч	ИП	0,288	
		133	—		7,2 год	ЗЭ	0,488	
		134	2,42	133,9043	—	—	—	2±2 б
		135	6,59	134,9056	—	—	—	5,8±0,9 б
		136	7,81	135,9044	—	—	—	0,4±0,4 б
		137	11,32		—	—	—	5,1±0,4 б
		138	71,66	137,9050	—	—	—	0,35±0,15 б
		140	—		12,80 сут	β^-	3,0	

Лантан La	57	137	—		$6\cdot10^{4}$ лет	ЗЭ	~0,5	
		138	0,089	137,9068	$1,12\cdot10^{11}$ лет	ЗЭ, β^-		
		139	99,911	138,9061	—	—	—	8,8±0,7 б
		140	—		40,22 ч	β^-	3,769	
Церий Ce	58	134	—		72,0 ч	ЗЭ	~0,16	
		136	0,193					
		138	0,250	137,9057	—	—	—	1,1±0,3 б
		139	—		140 сут	ЗЭ	0,27	
		140	88,48	139,9053	—	—	—	0,58±0,06 б
		141	—		32,5 сут	β^-	0,581	29±3 б
		142	11,07	141,9090				0,95±0,05 б
		144	—		284 сут	β^-		1,0±0,1 б
Празеодим Pr	59	141	100	140,9074				3,9±0,5 б
		142	—		19,2 ч	β^-	2,16	18±3 б
		143	—		13,59 сут	β^-	0,933	
		144	—		17,27 мин	β^-	2,989	
Неодим Nd	60	142	27,11	141,9075	—	—	—	18,8±0,7 б
		143	12,17	142,9096	—	—	—	
		144	23,85	143,9099	$2,4\cdot10^{15}$ лет	α	1,8	4,0±0,5 б
		145	8,30	144,9122				50±4 б
		146	17,22	145,9172	—	—	—	1,4±0,2 б
		147	—		11,06 сут	β^-	0,91	
		148	5,73	147,9165	—	—	—	2,5±0,2 б
		150	5,62	149,9207				1,3±0,3 б
Прометий Pm	61	143		142,9110	0,73 год	ЗЭ	1,1	
		144			0,96 год	ЗЭ		
		145		144,9128	18,0 год	ЗЭ	0,14	
		146			4,4 год	ЗЭ, β^-	1,72 (ЗЭ)	8400±1680 б
		147		146,9152	2,62 год	β^-	0,225	90±30 б
		148^m			41,8 сут	β^-, ИП	2,59	25±4 кб

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Самарий Sm	62	144	3,09	143,9117	—	—	—	~0,7 б
		145	—		340 сут	ЗЭ	0,65	~110 б
		146	—	145,9129	$7 \cdot 10^7$ лет	α		
		147	14,97	146,9147	$1,05 \cdot 10^{11}$ лет	α	2,314	75±11 б
		148	11,24	147,9146	$> 12 \cdot 10^{14}$ лет	α	2,001	2,4±0,3 б
		149	13,83	148,9169	$> 1 \cdot 10^{16}$ лет	α	1,90	41±2 кб
		150	7,44	149,9170	—	—	—	102±5 б
		151	—		93±8 лет	β^-	0,076	15±1,8 кб
		152	76,72	151,9195	—	—	—	210±10 б
		153	—		46,8 ч	β^-	0,801	
		154	22,71	153,9220	—	—	—	5,5±1,1 б
Европий Eu	63	148	—		54 сут	ЗЭ, β^+	3,11	
		149	—		106 сут	ЗЭ	0,80	
		150	—		5 лет	ЗЭ	2,25	
		151	47,82	150,9196	—	—	—	5000±300 б
		152	—		12,7 год	ЗЭ, β^-, β^+	1,82 (β^-)	
		153	52,18	152,9209	—	—	—	450±100 б
		154	—		16 лет	β^-	1,97	1,5±0,4 кб
		155	—		1,811 год	β^-	0,248	14±4 кб
Гадолиний Gd	64	148	—	147,9177	84 год	α	3,27	
		150	—	149,9185	$2,1 \cdot 10^6$ лет	α	2,80	
		152	0,200	151,9195	$1,1 \cdot 10^{14}$ лет	α	2,24	< 125 б
		153	—		242 сут	ЗЭ	0,243	
		154	2,15	153,9207	—	—	—	102±7 б
		155	14,73	154,9226	—	—	—	61±1 кб
		156	20,47	155,9221	—	—	—	

		157	15,68	156,9339	—	—	—	254±2 кб
		158	24,87	157,9241	—	—	—	3,5±1,0 б
		160	21,90	159,9071	—	—	—	0,77±0,01 б
Тербий Tb	65	151	—		18 ч	ЗЭ, α		
		155	—		5,6 сут	ЗЭ	0,9	
		156	—		5,1 сут	ЗЭ, β^-		
		157	—		$1,5 \cdot 10^2$ лет	ЗЭ	0,06	
		158	—		$1,2 \cdot 10^3$ лет	ЗЭ, β^-		
		159	100	158,9250				30±10 б
		160	—		72,1 сут	β^-	1,72	525±100 б
		161	—		6,9 сут	β^-	0,58	
Диспрозий Dy	66	154	—	153,9248	$\sim 10^6$ лет	α	2,93	
		156	0,052	155,9238				
		158	0,090	157,9240	—	—	—	96±20 б
		159	—		144 сут	ЗЭ	0,38	
		160	2,29	159,9248	—	—	—	55±9 б
		161	18,88	160,9266	—	—	—	585±50 б
		162	25,53	161,9265	—	—	—	200±50 б
		163	24,97	162,9284	—	—	—	140±30 б
		164	28,18	163,9288	—	—	—	
		165	—		139,2 мин	β^-	1,30	
Гольмий Ho	67	163	—		$> 10^3$ лет	ЗЭ	~0,01	
		165	100	164,9303				
		166^m	—		$1,2 \cdot 10^3$ лет	β^-	1,847	
Эрбий Er	68	162	0,136	161,9288	—	—	—	160±30 б
		164	1,56	163,9293	—	—	—	13±5 б
		166	33,41	165,9304	—	—	—	
		167	22,94	166,9320	—	—	—	700±50 б
		168	27,07	167,9324	—	—	—	1,9±0,2 б

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Эрбий Er	68	169	—		9,6 сут	β^-	0,34	
		170	14,88	169,9355	—	—	—	6±1 б
		172	—		49,5 ч	β^-	0,91	
Тулий Tm	69	168	—		85 сут	ЗЭ	1,72	
		169	100	168,9344				115±15 б
		170	—		134 сут	β^-	0,967	92±4 б
		171	—		1,92 год	β^-	0,098	4,5±0,2 б
		172	—		63,6 ч	β^-	1,88	
Иттербий Yb	70	168	0,135	167,9339	—	—	—	3,2±0,4 кб
		169	—		31,8 сут	ЗЭ	~1,2	
		170	3,03	169,9349	—	—	—	9,4±0,9 б
		171	14,31	170,9365	—	—	—	50±5 б
		172	21,82	171,9366	—	—	—	0,4±0,1 б
		173	16,13	172,9383	—	—	—	19±2 б
		174	31,84	173,9390	—	—	—	
		175	—		101 ч	β^-	0,467	
		176	12,73	175,9427	—	—	—	5,5±1,0 б
Лютеций Lu	71	173	—		1,37 год	ЗЭ	0,69	
		174^m	—		140 сут	ИП, ЗЭ		
		175	97,41	174,9409				21±3 б
		176	2,59		$2,2 \cdot 10^{10}$ лет	β^-	1,02	7±2 б
		177	—		6,74 сут	β^-	0,497	
Гафний Hf	72	172	—		5 лет	ЗЭ	~1	
		174	0,18	173,9403	$2,0 \cdot 10^{15}$ лет	α	2,55	390±55 б
		175	—		70 сут	ЗЭ	0,59	

		176	5,20	175,9435	—	—	—	15±15 б
		177	18,50	176,9435	—	—	—	380±30 б
		178	27,14	177,9439	—	—	—	
		179	13,75	178,9460	—	—	—	65±15 б
		180	35,24	179,9468	—	—	—	12,6±0,7 б
		181	—		42,5 сут	β^-	1,023	
		182	—		$9\cdot10^6$ лет	β^-	~0,5	
Тантал Ta	73	179	—		~600 сут	ЗЭ	0,115	
		180	0,0123	179,9415	$>1\cdot10^{12}$ лет			
		181	99,988	180,9480	—	—	—	22±1 б
		182	—		115,1 сут	β^-	1,811	8,2±0,6 кб
Вольфрам W	74	180	0,14	179,9470				
		181	—		140 сут	ЗЭ	0,19	
		182	26,41	181,9483				20,7±0,5 б
		183	14,40	182,9503				10,2±0,3 б
		184	30,64	183,9510	—	—	—	1,8±0,2 б
		185	—		75 сут	β^-	0,432	
		186	28,41	185,9543				37±2 б
		187	—		23,9 ч	β^-	1,315	90±40 б
		188	—		69,4 сут	β^-	0,349	
Рений Re	75	183	—		71 сут	ЗЭ	~0,9	
		184	—		38 сут	ЗЭ	~1,6	
		185	37,07	184,9530	—	—	—	110±5 б
		186	—		88,9 ч	β^-, ЗЭ	1,071	
		187	62,93	186,9560	$4,3\cdot10^{10}$ лет	β^-		
		188	—		16,7 ч	β^-	2,116	< 2 б
Осмий Os	76	184	0,018	183,9526	—	—	—	< 200 б
		185	—		96,6 сут	ЗЭ	0,982	
		186	1,59	185,9539	—	—	—	
		187	1,64	186,9560	—	—	—	

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Осмий Os	76	188	13,3	187,9560	—	—	—	
		189	16,1	188,9586	—	—	—	
		190	26,4	189,9586	—	—	—	12±6 б
		191	—		15,0 сут	β^-	0,310	
		192	41,0					
		193	—		31 ч	β^-	1,132	
		194	—		6,0 лет	β^-	0,097	
Иридий Ir	77	188	—		41,5 ч	ЗЭ, β^+		
		189	—		13,3 сут	ЗЭ	~0,6	
		190	—		11 сут	ЗЭ	2,1	
		191	37,3	190,9609	—	—	—	300±30 б
		192	—		74,2 сут	β^-, ЗЭ, β^+		
		193^m	—		11,9 сут	ИП	0,08	
		193	62,7	192,9633	—	—	—	110±15 б
Платина Pt	78	188	—		10,2 сут	ЗЭ	0,51	
		190	0,0127	189,960	$6,9 \cdot 10^{11}$ лет	α	3,18	
		191	—		3,0 сут	ЗЭ	~2,0	
		192	0,78	191,9614	~10^{15} лет	α		
		193^m	—		4,3 сут	ИП	0,148	
		193	—		< 500 лет	ЗЭ	0,045	
		194	32,9	193,9628	—	—	—	1,2±0,9 б
		195^m	—		4,1 сут	ИП	0,259	
		195	33,8	194,9648	—	—	—	27±2 б
		196	25,3	195,9650	—	—	—	0,9±0,1 б
		197	—		18 ч	β^-	0,75	
		198	7,21	197,9675				4,0±0,5 б

Золото Au	79	195	—		183 сут	ЗЭ	0,227	
		196	—		6,18 сут	ЗЭ, β^-	0,259 (β^-)	
		197	100	196,9666				98,8±0,3 б
		198	—		2,697 сут	β^-	1,374	25,8±1,2 кб
		199	—		3,15 сут	β^-	0,46	30±15 б
Ртуть Hg	80	194	—		1,9 год	ЗЭ	~0,4	
		196	0,146	195,9658				
		197	—		65 ч	ЗЭ	0,42	
		198	10,02	197,9668	—	—	—	
		199	16,84	198,9683	—	—	—	2±1 кб
		200	23,13	199,9683	—	—	—	< 60 б
		201	13,22	200,9703	—	—	—	< 60 б
		202	29,80	201,9706	—	—	—	4,9±0,2 б
		203	—		46,9 сут	β^-	0,492	
		204	6,85	203,9735	—	—	—	0,43±0,1 б
Таллий Tl	81	201	—		74 ч	ЗЭ	~0,41	
		202	—		12,0 сут	ЗЭ	1,1	
		203	29,50	202,9723	—	—	—	10±1 б
		204	—		3,81 год	β^-, ЗЭ	0,763 (β^-)	
		205	70,50	204,9745	—	—	—	0,5±0,2 б
Свинец Pb	82	202	—		~3 · 10[5] лет	ЗЭ	0,05	
		203	—		52,1 ч	ЗЭ	0,96	
		204	1,48	203,9731	—	—	—	0,66±0,07 б
		205	—		3,0 · 10[7] лет	ЗЭ		
		206	23,6	205,9745	—	—	—	30±1 мб
		207	22,6	206,9759	—	—	—	0,71±0,01 б
		208	52,3	207,9766	—	—	—	0,02±0,01 б
		210	—		20,4 год	β^-	0,061	

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Висмут Bi	83	205	—		15,31 сут	ЗЭ, β^+	2,70	
		207	—		30,2 год	ЗЭ	2,40	
		208	—		$3,68 \cdot 10^5$ лет	ЗЭ	2,87	
		209	100	208,9804				19±2 мб
		210^m	—		$\sim 2,6 \cdot 10^6$ лет	α, β^-		54±5 мб
		210	—		5,01 сут	β^-, α		
Полоний Po	84	206		205,9805	8,8 сут	ЗЭ, α		
		208		207,9813	2,93 год	α	5,21	
		209		208,9825	103 год	α, ЗЭ	4,98 (α)	
		210		209,9829	138,4 сут	α	5,408	
Астат At	85	211		210,9875	8,3 ч	α, ЗЭ		
Радон Rn	86	211		210,9906	15 ч	ЗЭ, α		
		222		222,0175	3,82 сут	α	5,587	0,72±0,07 б
Франций Fr	87	212		211,996	19,3 мин	α, ЗЭ		
		223		223,0198	22 мин	β^-, α		
Радий Ra	88	223		223,0186	11,44 сут	α	5,977	
		225			14,8 сут	β^-		20±3 б
		226		226,0254	1600 лет	α		
		228			6,7 год	β^-	0,055	
Актиний Ac	89	225		225,0231	10,0 сут	α	5,931	
		227		227,0278	21,8 год	β^-, α		810±20 б

Торий Th	90	228		228,0287	1,910 год	α	5,512	120±15 б
		229		229,0316	7340 лет	α	5,167	
		230		230,0331	8,0 · 10^4 лет	α	4,767	33±10 б
		232		232,0382	1,41 · 10^{10} лет	α	4,08	7,4±< 0,1 б
Протактиний Pa	91	230			17,7 сут	ЗЭ, β^-, α		
		231		231,0359	3,26 · 10^4 лет	α	5,148	200±10 б
		233			27,0 сут	β^-	0,571	
Уран U	92	232	—	232,0372	72 год	α, СД	5,414	75±10 б
		233	—	233,0396	1,60 · 10^5 лет	α	4,909	
		234	0,0057	234,0409	2,47 · 10^5 лет	α	4,856	
		235	0,72	235,0439	7,0 · 10^8 лет	α, СД	4,681	100,5±1,4 б
		236	—	236,0457	2,39 · 10^7 лет	α, СД	4,573	6,0±0,5 б
		238	99,27	238,0508	4,5 · 10^9 лет	α, СД	4,268	2,720±0,025 б
Нептуний Np	93	235			410 сут	ЗЭ, α		
		236		236,0466	22 ч	ЗЭ, β^-		
		237		237,0480	2,14 · 10^6 лет	α	4,956	170±5 б
Плутоний Pu	94	236		236,0461	2,85 год	α, СД	5,868	
		237		237,0483	45,6 сут	ЗЭ, α, СД		
		238		238,0495	87 лет	α, СД	5,592	560±25 б
		239		239,0522	24 300 лет	α, СД	5,243	265,7±3,7 б
		240		240,0538	6600 лет	α, СД	5,255	290±15 б
		241		241,0569	14,2 год	β^-, α		360±15 б
		242		242,0587	3,86 · 10^5 лет	α	4,98	20±3 б
		244		244,0642	8,2 · 10^7 лет	α, СД	4,66	1,8±0,3 б
Америций Am	95	241		241,0567	435 лет	α	5,640	70±5 б
		242^m			152 год	ИП, α		2400±500 б
		243		243,0614	7,4 · 10^3 лет	α	5,439	180±20 б
Кюрий Cm	96	242		242,0588	164 сут	α		20±10 б
		243		243,0614	32 год	α	6,168	250±50 б
		244		244,0629	18,1 год	α	5,902	13±5 б

Продолжение

Элемент	Порядковый номер элемента	Изотоп	Содержание в естественных элементах, %	Масса	Период полураспада	Тип распада	Энергия распада, МэВ	Сечение захвата тепловых нейтронов
Кюрий Cm	96	245		245,0653	$8,3 \cdot 10^3$ лет	α	5,624	250±50 б
		246		246,0672	$4,7 \cdot 10^3$ лет	α, СД	5,476	8,4±2,0 б
		247		247,0704	$1,6 \cdot 10^7$ лет	α	~5,3	
		248		248,0724	$3,5 \cdot 10^5$ лет	α	5,161	6±2 б
		250			$1,1 \cdot 10^4$ лет	СД		
Берклий Bk	97	247		247,0702	$1,4 \cdot 10^3$ лет	α	5,86	
		249			310 сут	β^-, α, СД		1000±500 б
Калифорний Cf	98	248		248,0724	360 сут	α, СД	6,37	
		249		249,0748	360 лет	α	6,295	300±200 б
		250		250,0766	13 лет	α, СД	6,128	1500±500 б
		251			900 лет	α	5,94	2,1±1 кб
Эйнштейний Es	99	252		252,0829	~140 сут	α	6,75	
		253		253,0847	20 сут	α, СД	6,747	
		254		254,0881	270 сут	α	6,623	< 40 б
Фермий Fm	100	252		252,0827	23 ч	α	7,17	
		253			3 сут	ЗЭ, α		
		257			80 сут	α	6,871	
Менделевий Md	101	255		255,0906	0,6 ч	ЗЭ, α		
		258			54 сут	ЗЭ, α, СД		
Нобелий No	102	253			95 с	α	8,2	
		255			185 с	α, ЗЭ		
Лоуренсий Lr	103	256			35 с	α		

II.A. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., CRC, Cleveland, 1969.
2. *Lederer C. M., Hollander J. M., Perlman I.*, Table of the Isotopes, 6th ed., Wiley, New York, 1968.
3. Pure Appl. Chem., 21 (1), 91 (1970).

III. ДЛИНЫ ОТДЕЛЬНЫХ СВЯЗЕЙ

Данные, приведенные в табл. 46, заимствованы из справочников [1, 2]. Подборку работ по структурным эффектам можно найти в работе [3].

Каждая величина, приведенная в табл. 46, представляет собой среднее значение, основанное на определении длин подобных связей во многих родственных молекулах, за исключением тех случаев, когда связь имеет уникальный характер, как, например, в HCl; величины, указанные в скобках, получены из данных только для одной или двух молекул. Символ R используется в основном для иллюстрации координации (валентности) рассматриваемых атомов и может означать самые различные структурные группы — как органические, так и неорганические.

Таблица 46

Тип связи	Структурная система	Длина связи, Å
	Связи без участия углерода	
H—H	H_2	0,74130±0,00006
H—F	HF	0,917
H—Cl	HCl	1,274
H—Br	HBr	1,408
H—I	HI	1,609
B—H	RBH_2	1,19±0,01
B—H	Мостиковые гидриды	1,32±0,02
B—F	R_2BF	1,29±0,01
B—Cl	R_2BCl	1,74±0,01
B—N	Боразолы	1,42±0,01
B—O	$(RO)_3B$	1,36±0,01
F—F	F_2	1,418±0,005
Cl—Cl	Cl_2	1,988
Br—Br	Br_2	2,284
I—I	I_2	2,666
N—H	NH_3	1,012
	RNH_2	1,01
	$RCONH_2$	0,99±0,02
N—N	R_2NNH_2	(1,451±0,005)
N=N	RN_2R	(1,25±0,02)
N≡N	N_2	1,0976±0,0002
N—O	$RO—NO_2$	1,36±0,02
N—O	RNO_2	1,22±0,01
N=O	RON=O	(1,22±0,02)
O—H	H_2O	0,958
	ROH	(0,97±0,01)
O—O	O_2	1,20741±0,0002
	O_3	1,278±0,005
	H_2O_2	1,48±0,01

Продолжение

Тип связи	Структурная система	Длина связи, Å
P—H	PH_3	1,437±0,004
S—H	H_2S	1,335
	RSH	(1,329±0,005)
S—O	R_2SO_2	1,43±0,01
	$SOCl_2$	1,45±0,02
S—S	RSSR	2,05±0,01
Si—H	R_3SiH	1,476±0,005
Si—F	R_3SiF	1,561±0,005
Si—Cl	R_3SiCl	2,019±0,005
Si—Br	R_3SiBr	2,16±0,01
Si—I	R_3SiI	2,46±0,02
Si—O	R_3SiOR	1,633±0,005
	Связи с участием углерода	
C—H	RCH_3	1,096±0,005
	R_2CH_2	1,073±0,005
	R_3CH	1,070±0,007
	Олефиновая	1,083±0,005
	Алленовая	1,07±0,01
	Ароматическая	1,084±0,006
	Ацетиленовая	1,056±0,005
	(трёхчленный цикл)X (X=O, NH, S)	1,081±0,007
	$CH_3C{=}X$	1,115±0,004
C—B	R_3B	1,56±0,01
C—F	Парафиновая	1,379±0,005
	R_2CF_2, RCF_3 и т. п.	1,333±0,005
	Олефиновая	1,333±0,005
	Ароматическая	1,328±0,005
	Ацетиленовая	(1,27)
C—Cl	Парафиновая	1,767±0,005
	Олефиновая	1,719±0,005
	Ароматическая	1,70±0,01
	Ацетиленовая	1,635±0,005
C—Br	Парафиновая	1,938±0,005
	Олефиновая	1,89±0,01
	Ароматическая	1,85±0,01
	Ацетиленовая	1,79±0,01
C—I	C_2H_5I	2,207±0,005
	CH_2CHI	2,092±0,005
	Ароматическая	2,05±0,01
	Ацетиленовая	(1,99±0,02)
C—C	Алмаз	1,54452±0,00014
	Парафиновая	1,537±0,005
	C—C=C	1,510±0,005
	C—(арил)	1,505±0,005
	(Арил)—(арил)	1,52±0,01
	C=C—C=C	1,465±0,005
	C—C≡C	1,459±0,005
	C=C—C≡C	(1,45±0,02)

Продолжение

Тип связи	Структурная система	Длина связи, Å
	C≡C—C≡C	1,371±0,005
	C—C=O	1,506±0,005
	(Арил)—C=O	1,47±0,02
	O=C—C=O	1,49±0,01
	C=C—C=O	1,44±0,01
	C—C≡N	1,464±0,005
	CH_2CH—CN	1,426±0,005
C=C	Изолированная двойная связь	1,335±0,005
	C=C—C=C	1,336±0,005
	C=C=C	1,310±0,005
	C=C—C=O	1,36±0,01
	CH_2=C=O	1,31±0,01
	CH_2=CHCN	1,339±0,005
	Графит	1,4210±0,0001
	Ароматическая	1,394±0,005
C≡C	Изолированная тройная связь	1,202±0,005
	$(C{\equiv}C)_n$	1,206±0,005
C—N	RNH_2, R_2NH и т. п.	1,472±0,005
	RNH_3^+, R_3NBX_3	1,479±0,005
	C—N=X (например, C—NO_2)	1,47±0,01
	O=C—N	1,333±0,005
	C_6H_5—$NHCOCH_3$	1,43±0,01
C=N	Пиридин и т. п.	1,339±0,005
	Пиррол	1,383
C≡N	C_2H_5CN и т. п.	1,157±0,005
C—O	Алифатические спирты, простые эфиры	1,426±0,005
	▷O (окись этилена)	1,435±0,005
	RCO—OR′ (кислоты, сложные эфиры)	1,358±0,005
	Ar—OH	1,36±0,01
C=O	Альдегиды, кетоны	1,215±0,005
	O=C—C=C	1,215±0,005
	O=C=X	1,160±0,001
	RCOX (X=галоген)	1,171±0,004
	RNCO	1,17±0,01
	O=C—NR_2	1,235±0,005
	O=C(R)OR′ (кислоты, сложные эфиры)	1,233±0,005
	—CO_2^-	1,26±0,01
	n-Хиноны	1,15±0,02
	Фуран	1,371±0,016
C≡O	CO	1,128
	$Ni(CO)_4$ и т. п.	1,14±0,01
C—S	R_2S	1,817±0,005
	$(CF_3)_2S$	1,83±0,01
C=S	Тиофен и т. п.	1,718±0,005
	S=C=X	1,555±0,001
	S=CR_2	1,71±0,01

Продолжение

Тип связи	Структурная система	Длина связи, Å
C—P	$(CH_3)_3P$	1,841±0,005
C—Si	Алкилсиланы	1,870±0,005
	Арилсиланы	1,843±0,005
	Алкилгалогенсиланы	1,854±0,005

III. А. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London, 1965, pp. S3s—S23s.
2. Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., CRC Press, Cleveland, 1969, pp. F-154—F-157.
3. *Lide D. R., Jr.*, Epistologue on the Effect of Environment on Properties of Carbon Bonds, Tetrahedron, 17, 125—225 (1962).

IV. ЭФФЕКТИВНЫЕ ВАНДЕРВААЛЬСОВЫ РАДИУСЫ

Экспериментальное определение вандерваальсовых радиусов основано на измерениях межатомных расстояний в кристаллах. Вандерваальсовы радиусы соответствуют расстоянию предельного сближения (равновесное положение) атома (или группы атомов) одной молекулы с атомом того же химического элемента в соседней молекуле. Значения вандерваальсовых радиусов равны половине равновесного расстояния между ядрами таких атомов (групп), находящихся в вандерваальсовом контакте. Вандерваальсовы радиусы больше ковалентных, но для неметаллических элементов они приблизительно совпадают с ионными радиусами. Более подробное обсуждение этого вопроса можно найти в книге Л. Полинга [1]. Приведенные в табл. 47 величины (в Å) обычно называют эффективными вандерваальсовыми радиусами атомов; их значения соответствуют приведенным Полингом.

Таблица 47

Эффективные вандерваальсовы радиусы атомов (в Å) по Полингу [a]

H	1,2				
N	1,5	O	1,40	F	1,35
P	1,9	S	1,85	Cl	1,80
As	2,0	Se	2,00	Br	1,95
Sb	2,2	Te	2,20	I	2,15

[a] Радиус метильной (CH_3) или метиленовой (CH_2) группы равен 2,0 Å. Эффективная толщина плоскости ароматических углеводородных колец («толщина π-электронного облака») равна 3,4 Å, а половина этой толщины (вандерваальсов «радиус») равна 1,7 Å.

Такие же вандерваальсовы радиусы часто используют для оценки природы несвязанных взаимодействий (притяжения или отталкивания) между атомами (или группами атомов) *внутри* одной молекулы. В этой связи, например, говорят, что ковалентно связанный атом брома имеет приблизительно такой же «размер», как метильная группа, в смысле способности заполнения пространства.

Применение вандерваальсовых радиусов в стереохимическом анализе (при обсуждении несвязанных взаимодействий и конформационных энергий) рассматривается в книгах [2, 3].

IV.A. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960, pp. 257—264. Есть перевод 1-го издания: *Полинг Л.*, Природа химической связи, Госхимиздат, М., 1947.
2. *Eliel E., Allinger N. L., Angyal S. J., Morrison G. A.*, Conformational Analysis, Interscience, New York, 1966, Ch. 7. Есть русский перевод издания 1965 г.: см. [3] в разд. VII. A.
3. *Westheimer F. H.*, in «Steric Effects in Organic Chemistry», Ch. 12, M. S. Newman, Ed., Wiley, New York, 1956.

V. УГЛЫ МЕЖДУ СВЯЗЯМИ И ГИБРИДИЗАЦИЯ

Приводимые обычно в литературе углы между связями определяются методами электронографии и рентгеноструктурного анализа; поскольку, однако, такие измерения дают только относительные положения ядер, получаемые углы следует определить более строго как *углы между прямыми, соединяющими ядра*. Значения таких углов могут не совпадать с *углами между орбиталями*, определяемыми как «углы, образованные осями связывающих орбиталей у данного ядра» [1]. Отличие углов между прямыми, соединяющими ядра, от углов между орбиталями становится важным только для циклических, в особенности для напряженных молекул. Так, например, угол между прямыми, соединяющими ядра CCC в циклопропане, равен 60°, тогда как угол между орбиталями для изогнутых («банановых» или τ) связей оценивается в ~105°.

Все эти углы зависят от гибридизации рассматриваемых связей. В случае σ-связей, образуемых углеродом (и имеющих частично *s*- и частично *p*-характер), гибрид определяется выражением $s + \lambda^2 p$, где λ — коэффициент смешения, а λ^2 называется индексом (показателем) гибридизации. Для *каждой* связывающей атомной орбитали *i*:

$$\text{Доля } s\text{-характера} = \frac{1}{1+\lambda_i^2},$$

$$\text{Доля } p\text{-характера} = \frac{\lambda_i^2}{1+\lambda_i^2}.$$

Полная доля *s*-характера во всех связях, образуемых одним атомом углерода, должна быть равна 1 (*i* может принимать значения от 1 до 4):

$$\sum_i \frac{1}{1+\lambda_i^2} = 1.$$

Если все *i*-е орбитали эквивалентны (как, например, в CH_4), то $\lambda^2 = 3$, и каждая из орбиталей атома C представляет собой sp^3-гибрид, т. е. имеет 25% *s*-характера. Подобно этому, сумма всех вкладов *p*-характера должна быть равна полному числу *p*-орбиталей, участвующих в гибридизации:

$$\sum_i \frac{\lambda_i^2}{1+\lambda_i^2} = 1, 2 \text{ или } 3.$$

Угол θ_{ij} между любыми двумя гибридными орбиталями *i* и *j* определяется через коэффициент λ выражением $1 + \lambda_i\lambda_j \cos\theta_{ij} = 0$; следовательно, в случае чистой sp^3-гибридизации (т. е. $i = j$) $\cos\theta = -1/3$ и $\theta = 109{,}5°$. Для «нестрогой» sp^3-гибридизации, как, например, в пропане, экспериментальное значение угла CCC составляет приблизительно

112°, и, таким образом, $\lambda^2_{CC} = 2{,}7$; в этом случае орбитали представляют собой $sp^{2,7}$-гибриды. Продолжая рассмотрение этого примера, можно вычислить угол HCH для атома С-2 следующим образом:

$$2\left[1/\left(1+\lambda^2_{CH}\right)\right] + 2\left[1/(1+2{,}7)\right] = 1,$$

откуда

$$\lambda^2_{CH} = 3{,}35.$$

[Таким образом, С-орбиталь в связи С—Н представляет собой $sp^{3,35}$-гибрид с долей s-характера, равной $1/(1+3{,}35) = 0{,}23$.] Следовательно, $\cos\theta_{HCH} = -1/_{3,35}$, откуда $\theta_{HCH} = 107°$ (экспериментально наблюдаемое значение равно 106°).

Дополнительные данные о степени гибридизации орбиталей углерода в углеводородах получают на основании эмпирического соотношения: $J = 500/\left(1+\lambda^2_i\right)$, где J — константа взаимодействия ядер ^{13}C и H, определяемая из спектров ЯМР (и выраженная в герцах), а λ^2_i имеет указанный выше смысл (обсуждение этого вопроса можно найти в книге [2]). Данные о спектрах ЯМР-^{13}C приводятся в гл. 4, разд. V.Д.4.

V.A. ИДЕАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ УГЛОВ МЕЖДУ ПРЯМЫМИ, СОЕДИНЯЮЩИМИ ЯДРА, ДЛЯ СЛУЧАЕВ ЧИСТОЙ ГИБРИДИЗАЦИИ (ТАБЛ. 48)

Таблица 48

Гибридизация центрального атома	Примеры	Точечная группа симметрии [a]	Углы между прямыми, соединяющими ядра, град
sp (линейная)	HCN	$C_{\infty v}$	180
sp^2 (тригональная)	BF_3	D_{3h}	120
sp^3 (тетраэдрическая)	CH_4, BF_4^-	T_d	109,47
p^2 (ортогональная)	—	C_{2v} (XY_2)	90
p^3 (ортогональная)	—	C_{3v} (XY_3)	90
dp (линейная)	I_3^-	$D_{\infty h}$	180
dsp^2 (плоская квадратная)	$Ni(CN)_4^{2-}$	D_{4h}	90
d^2p^2 (плоская квадратная)	ICl_4^-	D_{4h}	90
dsp^3 (тригональная бипирамидальная)	PCl_5	D_{3h}	90 (между вершинной и экваториальной связями) 120 (между экваториальными связями) 180 (между вершинными связями)
d^2sp^3 (октаэдрическая)	$Cr(CN)_6^{3-}$, SF_6	O_h	90 и 180

[a] Подробнее об этом см. в разд. V гл. 8.

V.Б. УГЛЫ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ СВЯЗЯМИ

Поскольку углы между связями зависят от гибридизации, подобрать их «типичные» значения довольно трудно. Поэтому приведенные ниже данные охватывают лишь наиболее распространенные типы соединений. Для более редких молекул следует обращаться к «Таблицам

межатомных расстояний и конфигураций в молекулах и ионах» и «Приложениям» к ним [3]. Влияние стерических и электронных эффектов на углы между связями обсуждается в статье [4]. Обсуждение теоретических вычислений углов между связями и соотношения с экспериментальными значениями для органических систем проводится в работах [5, 6]. В этих статьях имеется также обширная библиография.

В табл. 49 приведены найденные экспериментально значения углов (которые, следовательно, являются углами между прямыми, соединяющими ядра), взятые из общедоступных источников. В таблицу не включены значения углов между связями для очевидных случаев, касающихся высокосимметричных молекул (например, 109,5° для молекул типа CX_4, 120° для молекул типа BX_3, 180° для молекул типа RCN и т. д.). Если речь не идет о какой-либо конкретной молекуле, приведенные в таблице значения углов являются приближенными или соответствуют диапазону углов для соединений указанного типа (R означает алкильную группу, Ar — арильную группу, а атомы C предполагаются связанными sp^3-гибридными орбитами, если не сделано специальных оговорок).

Таблица 49

Углы между связями в некоторых соединениях

Структура	Угол, град		Структура	Угол, град	
н-Алканы	CCC	112,6±0,2	NH_3	HNH	107,3
	HCH	104±2	RNH_2	HNH	106
C—C—H	CCH	107—108		CNH	112
C—C—C (sp^2)	CCC	110—111	R_2NH	CNC	111
C—C—C (sp)	CCC	110	R_3N	CNC	109
C—C=C	CCC	122—125	$ArNO_2$	ONO	124
C—C (sp^2)—R (H)	CCC	116	RCONHR	NCO	122—125
	CCH	116		CCN	115
C=C—H	CCH	119		HNC(O)	121
C=CH_2	HCH	122	H_2S	HSH	92,3
Циклогексан	CCH	111,3	RSH	CSH	100
			Ar_2S	CSC	109
H_2O	HOH	104,45	SO_2	OSO	119,5
ROH	COH	108—109	R_2SO	CCS	110
R_2O	COC	110±3		CSC	96
	CCO	111		CSO	109
	HCO	107		HCS	109
Ar_2O, ArOR	COC	120—124			
C—CR=O	CCO	120—122	PX_3 (X = галоген)	XPX	100—101
H—CR=O	HCO	119	PR_3	RPR	100
RCl	CCCl	107			
	HCCl	108			

V.B. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mislow K.*, Introduction to Stereochemistry, Benjamin, New York, 1965.
2. *Bovey F. A.*, NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1969, p. 233—235.
3. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication, No. 11 (1958); «Supplement 1956—1959», The Chemical Society (London), Special Publication, No. 18 (1965).
4. *Lide D. R., Jr.*, in «Epistologue on the Effect of Environment on Properties of Carbon Bonds», Tetrahedron, 17, 125 (1962).
5. *Hendrickson*, J. Am. Chem. Soc., 89, 7036 (1967).
6. *Allinger, et al.*, ibid., 90, 1199 (1968); 93, 1637 (1971).

VI. ПРОЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ СВЯЗЕЙ

Стандартная энергия диссоциации связи определяется как изменение энтальпии для процесса, в котором осуществляется гомолитический разрыв 1 моля определенных связей при условии, что реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии, в виде гипотетического газа при давлении 1 атм и 25 °С. Найденные таким образом прочности связей выражаются в единицах ккал/моль.

Бо́льшая часть приведенных ниже данных взята из статьи [1]. Величины, отмеченные звездочками, взяты из справочника [2]. Наиболее современная сводка энергий диссоциации связей содержится в публикации [3]. Подробные данные и их обсуждение для очень большого числа соединений содержатся в монографии Сэндерсона «Химическая связь и энергии связей» [4], причем, как это указано в обзоре [5], подход Сэндерсона является «в высшей степени оригинальным».

VI.А. ПРОСТЫЕ (ОРДИНАРНЫЕ) СВЯЗИ (ТАБЛ. 50, 51)

Таблица 50

Двухатомные молекулы

Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
H—H	104,2	F—Cl	61
D—D	106,0	F—Br	60
F—F	38	F—I	58
Cl—Cl	58	Cl—Br	52
Br—Br	46,0	Cl—I	50
I—I	36,1		

Таблица 51

Многоатомные молекулы

Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
$H-CH_3$	104	$I-CH_3$	56	$F-COCH_3$	119
$H-CH_2CH_3$	98	$F-CH_2CH_3$	106	$Cl-COCH_3$	83,5
$H-CHCH_2$	103	$Cl-CH_2CH_3$	81,5	$I-COCH_3$	52,5
$H-C_6H_5$	103	$Br-CH_2CH_3$	69		
$H-CCH$	~125	$I-CH_2CH_3$	53,5	$Cl-Na$	98
$H-CH_2C_6H_5$	85	$Cl-CHCH_2$	84		
$H-CH_2CHCH_2$	85	$F-C_6H_5$	116	CH_3-CH_3	88
$H-CH_2OH$	93	$Br-C_6H_5$	72	$CH_3-CH_2CH_3$	85
$H-CF_3$	104	$I-C_6H_5$	65*	CH_3-CH_2OH	83
$H-CCl_3$	96	$F-CF_3$	129*	CH_3-CF_3	100*
$H-COCH_3$	87,5	$Cl-CF_3$	85*	CH_3-CHCH_2	92
$H-CN$	130	$Br-CF_3$	70*	$CH_3-C_6H_5$	93
		$I-CF_3$	54*	CH_3-CCH	117
$F-CH_3$	108	$F-CCl_3$	106*	$CH_3-CH_2C_6H_5$	72
$Cl-CH_3$	83,5	$Cl-CCl_3$	73*	$CH_3-CH_2CHCH_2$	72
$Br-CH_3$	70	$Br-CCl_3$	54*	$CH_3CH_2-CHCH_2$	89

Продолжение

Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
$CH_3CH_2-C_6H_5$	90	$H-OH$	119	$CH_3O-C_6H_5$	91
$CH_2CH-CHCH_2$	100	$H-O_2H$	90	$CH_3O-COCH_3$	97
$HCC-CCH$	150	$H-SH$	90		
$C_6H_5-C_6H_5$	100	$H-OCH_3$	102	$HO-OH$	51*
$CH_2CH-C_6H_5$	99	$H-OC_6H_5$	85	$HO-Br$	57*
		$H-O_2CCH_3$	112	CH_3O-OCH_3	36*
CH_3-COCH_3	82	$HO-CH_3$	91,5	H_2N-H	103
$CH_3CH_2-COCH_3$	79	$HO-CH_2CH_3$	91,5	H_2N-CH_3	79
CH_3-CN	122	$HO-C_6H_5$	103	$H_2N-CH_2CH_3$	78
$CH_2CH-COCH_3$	89	$HO-COCH_3$	109	$H_2N-C_6H_5$	91
CH_2CH-CN	128			$H_2N-COCH_3$	~96
$CH_3CO-COCH_3$	83	CH_3O-CH_3	80		
$NC-CN$	144	$CH_3O-CH_2CH_3$	80	O_2N-NO_2	13,6
CF_3-CF_3	97*	$CH_3O-CHCH_2$	87	$O_2N-COCH_3$	97

VI.Б. КРАТНЫЕ СВЯЗИ (ТАБЛ. 52)

Таблица 52

Связь	Энергия, ккал/моль	Связь	Энергия, ккал/моль
$O=O$	119	$CF_2=CF_2$	76,3*
$O=CO$	128*	$CH_2=NH$	~154
$O=CH_2$	175	$C\equiv O$	257
$O=NH$	115	$N\equiv N$	226
$HN=NH$	~109	$N\equiv CH$	224
$CH_2=CH_2$	163	$HC\equiv CH$	230

VI.В. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Benson S. W.*, J. Chem. Ed., 42, 502 (1965).
2. Handbook of Chemistry and Physics, 50th ed., CRC Press, Cleveland, 1970.
3. *Darwent B.*, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand., No. 31, 1971.
4. *Sanderson R. T.*, Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York, 1971.
5. *Howald R.*, J. Chem. Educ., 48, A562 (1971).

VII. СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Сила, необходимая для восстановления равновесной конфигурации химических связей (длин связей или углов), пропорциональна смещениям от их равновесного положения при условии, что такие смещения малы (т. е. подчиняется закону Гука). Константа пропорциональности называется *силовой постоянной*; она имеет размерность силы, деленной на единицу смещения (или энергии, деленной на квадрат единицы смещения). Приведенные в этом разделе силовые постоянные получены,

Таблица 53

Силовые постоянные валентных колебаний [а]

Вид связи	Силовая постоянная колебания связи, мдин/Å	Силовая постоянная колебания связи, ккал/(моль·Å²)
C—H		
sp^3	4,8	692
sp^2	5,3	762
В ароматических соединениях	5,0	720
В карбонильных соединениях (с гибридизацией sp^2)	5,3	762
sp	5,9	849
C—C		
$sp^3—sp^3$	4,5	648
$sp^2═sp^2$	9,7	1380
$sp≡sp$	15,6	2240
$sp^3—sp^2$	4,8	692
$sp^3—sp$	4,5 (5,2)	648 (748)
sp^3-карбонильная группа (sp^2)	4,8	692
В бензоле [б]	5,2—5,6	748—806
В ионе циклопентадиенила [б]	5,39	775
C—F	5,96	858
C—Cl	3,64	524
C—Br	3,12	448
C—I	2,65	381
C—O	5,0	720
C═O (sp^2—C)	12,1	1740
C═O (sp—C)	15,5	2230
C—NH_2	4,9	705
C—NO_2	4,7	675
C≡N (sp—C)	17,73	2550
C═N (sp^2—C)	10,5	1510
C—S(O)R	3,64	524
—O—H	7,0	1006
>N—H	6,35	914
>S→O	5,0	720

[а] Там, где нет специальных указаний, атомы C предполагаются sp^3-гибридизованными.
[б] См. [6].

Таблица 54

Силовые постоянные деформационных колебаний

Угол между связями	Силовая постоянная деформационного колебания, (мдин·Å)/рад²	Силовая постоянная деформационного колебания, ккал/(моль·град²)
CCC		
$sp^3—sp^3—sp^3$	0,8	0,0350
$sp^3—sp^3—sp^2$	1,10	0,0482
$sp^3—sp^2—sp^3$	1,10	0,0482

Продолжение

Угол между связями	Силовая постоянная деформационного колебания	
	(мдин·Å)/рад²	ккал/(моль·град²)
$sp^3—sp^3—sp$	1,10	0,0482
$sp^3—sp^2═sp^2$	1,10	0,0482
CCH		
$sp^3—sp^3—H$	0,55	0,0241
$sp^3—sp^2—H$	0,66	0,0290
$sp^2—sp^3—H$	0,66	0,0290
$sp^2═sp^2—H$	0,66	0,0290
Ar—H	0,86	0,0376
HCH		
$H—sp^3—H$	0,32	0,0140
$H—sp^2—H$	0,55	0,0241
H—C—Cl	0,71	0,0312
C—C—Cl	0,82	0,0360
C—C═O	0,65	0,0285
H—C═O	0,50	0,0219
H—C—O	0,5	0,0219
C—O—H	0,76	0,0334
C—C—O	0,98	0,0430
C—C≡N	0,35	0,0154
C—C—S(O)R	1,10	0,0482
C—S(O)—C	0,9	0,0395
C—S(R)—O	0,9	0,0395
H—C—S(O)R	0,64	0,0281

как обычно, из колебательных спектров молекул и не исправлены на ангармоничность. Подробное обсуждение этих вопросов и большое число данных по силовым постоянным валентных колебаний молекул можно найти в книге [1].

Данные, приведенные в табл. 53, 54, взяты из книг [2, 3], а также из статей [4, 5].

Значения указанных силовых постоянных являются наиболее современными и рассматриваются как приближенные величины, имеющие точность ±10%.

Силовые постоянные в различных системах единиц связаны между собой следующими соотношениями:

а) для силовых постоянных валентных колебаний (с изменением только длин связей):

$$1\ \text{дин/см} = 10^5\ \text{мдин/Å} = 1{,}438 \cdot 10^{13}\ \text{ккал/(моль} \cdot \text{см}^2) = 1{,}438 \cdot 10^{-3}\ \text{ккал/(моль} \cdot \text{Å}^2);$$

б) для силовых постоянных деформационных колебаний (с изменением только углов между связями):

$$1\ (\text{мдин} \cdot \text{Å})/\text{рад}^2 = 10^{-11}\ \text{эрг/рад}^2 = 144\ \text{ккал/(моль} \cdot \text{рад}^2) = 0{,}0438\ \text{ккал/(моль} \cdot \text{град}^2).$$

VII.А. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коттрелл Т.*, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956, гл. 11.
2. *Herzberg G.*, Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand, Princeton, 1968, Ch. II. Есть русский перевод издания 1966 г.: *Герцберг Г.*, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969.
3. *Eliel E. L., Allinger N. L., Angyal S. J., Morrison G. A.*, Conformational Analysis, Interscience, New York, 1966, pp. 435—460. Есть русский перевод издания 1965 г.: *Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г.*, Конформационный анализ, «Мир», М., 1969.
4. *Hendrickson J. B.*, J. Am. Chem. Soc., 89, 7036 (1967).
5. *Allinger N. L., et al.*, ibid., 90, 5773 (1968); 91, 337 (1969); 93, 1637 (1971).
6. *West R., Sadō A., Tobey S. W.*, J. Am. Chem. Soc., 88, 2488 (1966).

VIII. БАРЬЕРЫ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ И ИНВЕРСИИ

Многие молекулярные частицы подвергаются стерическим превращениям, которые не сопровождаются разрывом химических связей. Такие стереохимические превращения подразделяются на три широких класса: *инверсия* (относительно какого-либо атома), *псевдовращение* (относительно какого-либо атома) и *внутреннее вращение* (относительно простой или кратной связи). Приведенные ниже табличные данные (табл. 55—59) сгруппированы по конкретным пространственным превращениям. В тех случаях, когда экспериментальные данные не известны, вместо них по возможности указаны значения барьеров, вычисленные неэмпирическим методом МО ЛКАО ССП. Следует отметить, что по крайней мере в одном случае, а именно для *трет*-бутилбензилметиламина, инверсия относительно атома N и вращение относительно связи $N—C(CH_3)_3$, по-видимому, обладают *общим переходным состоянием* и одинаковым барьером с $\Delta G^{\neq} = —6{,}2 \pm 0{,}2$ ккал/моль в CD_2CDCl при —138 °С (см. [2, д]). Новейшие данные по исследованию барьеров обсуждаются в книге [1, г].

Барьеры можно указывать как свободную энергию активации по Эйрингу $\Delta G^{\neq}$ либо как барьеры потенциальной энергии V (подобно аррениусовой энергии E); по возможности в таблицы включены данные об энтальпии и энтропии барьеров (также в ккал/моль).

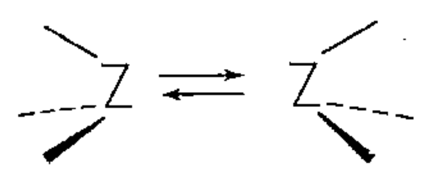
Примечания к табл. 55—59 даны в табл. 59.

VIII.А. ПИРАМИДАЛЬНАЯ ИНВЕРСИЯ [1, а, в — д]

В статье [1, д] содержится обзор состояния теоретических расчетов барьеров пирамидальной инверсии и предложен весьма успешный полуэмпирический метод расчета этих барьеров для соединений элементов второго и третьего периодов, основанный на разработанном显 Поплом приближении ППДП/2 метода МО ЛКАО ССП *; в этой статье также собрана бóльшая часть всех известных экспериментальных данных (см. табл. 55).

* ППДП — полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием, приближение метода МО ЛКАО ССП (см. *Дьюар М.*, Теория молекулярных орбиталей в органической химии, «Мир», М., 1972). В литературе на английском языке используется термин CNDO (complete neglect of differential overlap). — *Прим. перев.*

Таблица 55



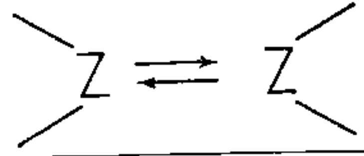
Частицы	$\Delta G^{\ne}$, ккал/моль [в] (T_c, °C)	$V^{б}$, ккал/моль	Метод [в]	Литература (см. разд. VIII. Д)
	Инверсия на атоме углерода			
CH_3^-		3,8—5,9	Т	2, а, 41
$\triangleright^-$		20,8	Т	3
$\triangleright^{\bullet}$		Очень низкий (−120 °C)	Э	4, а
$CF_3^{\bullet}$		27,4 (21)	Т	4, б (41)
	Инверсия на атоме азота [г]			
NH_3		5,9 (5,77)	М	5 (41)
CH_3NH_2		4,8	К	6
$(CH_3)_2NH$		4,4	М	7
$\triangleright$N–H		18,3 (11,6)	Т (М)	8 (9)
O$\triangleright$N–H		32,4 (~ 32)	Т (Я)	8 (41)
$\triangleright$N–H	17,0 (52°)	11,0	Я	10
$\triangleright$N–X X = CH_3		23—24; 32 [д]	Я	11
X = Cl	> 23,5 (> 180°)		Я	12
$\square$N–X X = CH_3	8,5 (−93°)		Я	12
X = Cl	11,4 (−46°)		Я	12
NF_3		56—59	К	13
$(CH_3)_2C(NF_2)CH(NF_2)CH_3$	⩾ 18 (⩾ 147°)		Я	14
$H_2N—CHO$		1,1	М	14
	Инверсия на атоме кислорода			
$\triangleright\overset{+}{O}$–(*изо*-Pr) BF_4^-	(T_c = −50 °C)	10±2	Я	15

Продолжение

Частицы	$\Delta G^{\ne}$, ккал/моль [а] (T_c, °C)	V [б], ккал/моль	Метод [в]	Литература (см. разд. VIII. Д)
	Инверсия на атоме кремния			
SiH_3^-		30,6	Т	1, а
	Инверсия на атоме фосфора			
PH_3		37,2	Т	16, 41
$R_1R_2PCH_3$ (R_1, R_2 = алкил, арил)	30—36 (при 130°; это не T_c)		Р	17
Для $R_1 = C_6H_5$, R_2 = *н*-Pr		30,7 (lg A=12,4)	Р	18
$C_6H_5P(CH_3)PC_6H_5(CH_3)$		26±2 (lg A = = 14±1) [е]	Я	19
C_6H_5 P	$\Delta H^{\ne} = 17,1$ $\Delta S^{\ne} = 3,1$ $\Delta G^{\ne} = 16$ при 0,8°	($T_c \approx 42$ °C)	Я	20
P— C_6H_5	~38 (~170°)		Я	20
	Инверсия на атоме серы			
H_3S^+		30,0	Т	1, а
$CH_3(C_2H_5)\overset{+}{S}$(1-адамантил)$ClO_4^-$		$\Delta H^{\ne} = 26$ $\Delta S^{\ne} = 8$	Р	21
RS(O)(*n*-толил)				
R = CH_3		38,4 (lg A=11,7)	Р	22
R = C_6H_5		37,2 (lg A=12,3)	Р	22
R = 1-адамантил		42,0 (lg A=14,3)	Р	22
	Инверсия на атоме мышьяка			
$C_6H_5As(CH_3)AsC_6H_5(CH_3)$		27±1 (lg A = = 14±1) [е]	Я	19

VIII.Б. ИНВЕРСИЯ В ПЛОСКОСТИ (ТАБЛ. 56)

Таблица 56 [ж]



Частицы	$\Delta G^{\ne}$, ккал/моль [а] (T_c, °C)	V [б], ккал/моль	Метод [в]	Литература (см. разд. VIII.Д)
	Инверсия на атоме углерода			
$CH_2{=}CH^{\bullet}$		~2 (3)	Э (Т)	4, а (41)
	Инверсия на атоме азота			
$CH_2{=}NH$		27,9 (25—27)	Т (Я)	23 (41)
$HN{=}NH$		50,1	Т	23
$HN{=}C{=}NH$		8,4 (6,7)	Т (Я)	23 (41)

Продолжение

Частицы	$\Delta G^{\ne}$, ккал/моль [а] (T_c, °C)	V [б], ккал/моль	Метод [в]	Литература (см. разд. VIII. Д)
$R_2C{=}NC_6H_5$				
$R = CH_3$	20,3 (126°)		Я	24
$R = Ac$	19,5 (105°)		Я	24
$R = n\text{-}CH_3OPh$	18,1 (52,2°)		Я	24
$R = OCH_3$	14,3 (0°)		Я	24
$R = N(CH_3)_2$	12,0 (−36°)		Я	24
$R_2C{=}$(2,6-ди-трет-бутилциклогексадиенон) $=O$	22,2 (140°)		Я	21
$(CF_3)_2C{=}NCF(CF_3)_2$		13	Я	25
Инверсия на атомах кислорода и серы				
H_2O		> 34	Т	26
H_2S		92	Т	27

VIII.В. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ [28, 29]

VIII.В.1. Барьеры внутреннего вращения относительно ординарных связей углерода в простых молекулах [28, 41] (табл. 57)

Таблица 57

Молекулы	V [б], ккал/моль	Метод [в]	Молекулы	V [б], ккал/моль	Метод [в]
CH_3CH_3	2,88 (2,93)	ТД (К)	CH_3NH_2	1,94	М
CH_3CF_3	3,48	ТД	CH_3NHCH_3	3,28	К
CF_3CF_3	4,35	ТД	$CH_3N(CH_3)_2$	4,41	К
CCl_3CCl_3	10,8	ГЭ	CH_3NO_2	0,006	М
CH_3CH_2F	3,30	М	$CH_3N{=}CH_2$	1,97	М
CH_3CH_2Cl	3,69	М	CH_3PH_2	1,96	М
CH_3CH_2Br	3,57	М	$CH_3As(CH_3)_2$	1,5—2,5	М
CH_3CH_2I	3,22	М	CH_3OH	1,07	М
CH_3BF_2	0,014	М	CH_3OCH_3	2,72	М
$CH_3CH_2CH_3$	3,3	ТД	$CH_3{-}OCHO$	1,19	М
$CH_3CH(CH_3)_2$	3,87	ТД	$CH_3{-}ONO_2$	2,32	М
$CH_3C(CH_3)_3$	4,80	ТД	CH_3SH	1,26	М
$CH_3CH{=}CH_2$	1,98	М	CH_3SCH_3	2,13	М
$CH_3C(CH_3){=}CH_2$	2,21	М	CH_3SiH_3	1,70	М
$CH_3CH{=}CHCH_3$(*цис*)	0,75	М	CH_3GeH_3	1,2	М
CH_3CHO	1,15	М	CH_3SnH_3	0,65	М
$CH_3{-}CO_2CH_3$	1,17	М			

VIII.В.2. Барьеры внутреннего вращения в амидах и других соединениях [30] (табл. 58)

Таблица 58 [н]

Процесс	$\Delta G^{\neq}$, ккал/моль (T_c, °C) [в]	V [б], ккал/моль	lg A
X(Y)N–C(=O)Z ⟶ X(Y)N–C(Z)=O			
$X = Y = CH_3$, $Z = H$		22,0	13
$X = Y = CH_3$, $Z = Cl$		17–18	13–14
$X = Y = CH_3$, $Z =$ *трет*-Bu [31]	12,2 (40°)	11,5	12,3
$X = Y = CH_3$, $Z = OCH_2C_6H_5$	16 (−3°)		
$X = Z = CH_3$, $Y = 2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2$		21,0	14,3
$Y = Z = CH_3$, $X = 2,4,6\text{-}(NO_2)_3C_6H_2$		19,2	13,5
$CH_3(C_6H_5CH_2)N$–C(=S)H ⇄ $CH_3(C_6H_5CH_2)N$–C(H)=S	(Метод Р)	Прямой процесс: 25,2	14,2
		Обратный процесс: 25,1	14,3
R–C_6H_4–N=O ⇄ R–C_6H_4–N=O			
$R = OC_2H_5$ [32]	10,0 (−54°)	($\Delta H^{\neq} = 14{,}9$; $\Delta S^{\neq} = 4{,}8$ [33])	
$R = N(CH_3)_2$ [32]	12,4 (−3°)		
$R = NH_2$ [32]	12,4 (−4°)		
$R = O^-Na^+$ [32]	17,3 (+60°)		

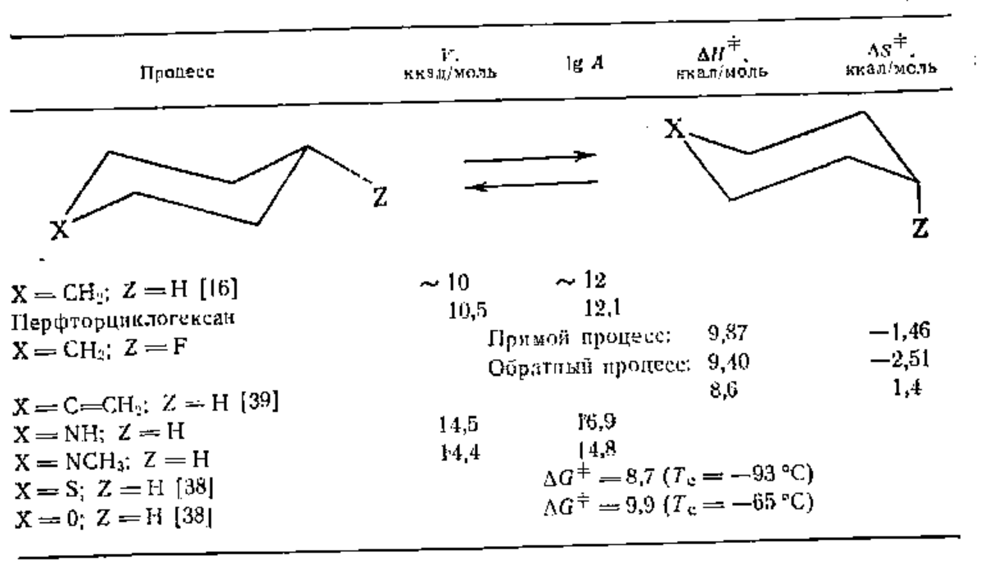
R—O—N=O ⇄ R—O—N=O (R = алкил)	~ 10
2-фуральдегид ⇄ 2-фуральдегид (поворот группы CHO)	Прямой процесс: $\Delta H^{\neq} = 11{,}7$, $\Delta S^{\neq} = 3{,}8$ Обратный процесс: $\Delta H^{\neq} = 10{,}7$, $\Delta S^{\neq} = 1{,}6$
$C_6(CH_3)_4(CH_2R)_2$ (R = *трет*-бутил)	11,5
$(CH_2)_n$—CH_2—CH=CH—CH_2 (цикл) → CH_2—CH=CH—CH_2—$(CH_2)_n$ (цикл)	$n = 4$: $\Delta G^{\neq}$ (155°) $= \Delta H^{\neq} = 35$ ($V = 35{,}6$) [34] $n = 5$: $\Delta G^{\neq}$ (−10°) $= \Delta H^{\neq} = 19$ ($V = 20$) [34] $n = 6$: $V = 10{,}7$, $\lg A = 11{,}7$ (Для $n = 4$, 5 — метод Р)

Продолжение

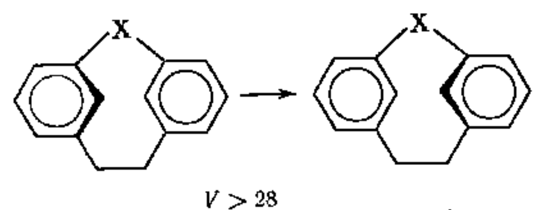
Процесс	$\Delta G^{\ne}$, ккал/моль (T_c, °C) [а]	V [б], ккал/моль	lg A		
	V	lg A	$\Delta H^{\ne}$	$\Delta S^{\ne}$	
W, X, Y, Z-замещённый бифенил (Метод P [35])					
4,4′-$(CO_2H)_2$; W = X = H; Y = Z = Br	19,0	12,1	18,5	−4,9	
Z = H; W = NO_2, X = OC_2H_5, Y = CO_2H	20,0	10,9	19,4	−10,5	
W = X = OCH_3; Y = Z = $CONH_2$	27,8	10,4	27,1	−13,3	
W = X = OCH_3; Y = Z = CO_2CH_3	25,0	10,1	24,3	−14,8	
W = X = NO_2; Y, Z = $CH_2N(CH_3)CH_2$	30,0	11,5	29,2	−8,3	
W = X = F; Y, Z = $CH_2\overset{+}{N}H(CH_3)CH_2$	27,8	12,7	27,1	−2,9	
W = H; X = NO_2; Y, Z = $CH_2\underset{+}{N}(CH_3)_2CH_2$	25,1	15,0	24,5	+8,3	
$(CH_3)_3C$—CH $(CH_2)_n$ [36]	Для n = 4, 5, 6, 7, 8 соответственно: $\Delta G^{\ne}$ (T_c) = ~ 6 (−155°), ~ 6,3 (−150°), 7,4 (−126°), 7,8 (−118°), 7,3 (−130°)				
S^+—Ar; Ar = 2,4,6-R_3—C_6H_2 [37]	Для R = H, CH_3, *изо*-Pr соответственно: $\Delta G^{\ne}$ (T_c) = 7,6 (−83°), 8,0 (−64°), 9,3 (−29°)				

VIII.В.3. Барьеры инверсии циклов (обращения циклов) [38] (табл. 59)

Таблица 59



Процесс	V, ккал/моль	lg A	ΔH‡, ккал/моль	ΔS‡, ккал/моль
$X = CH_2$; $Z = H$ [16]	~10	~12		
Перфторциклогексан	10,5	12,1		
$X = CH_2$; $Z = F$		Прямой процесс:	9,87	−1,46
		Обратный процесс:	9,40	−2,51
$X = C{=}CH_2$; $Z = H$ [39]			8,6	1,4
$X = NH$; $Z = H$	14,5	16,9		
$X = NCH_3$; $Z = H$	14,4	14,8		
$X = S$; $Z = H$ [38]		$\Delta G^{\ne} = 8{,}7$ ($T_c = -93$ °C)		
$X = O$; $Z = H$ [38]		$\Delta G^{\ne} = 9{,}9$ ($T_c = -65$ °C)		



Процесс	V, ккал/моль	lg A	ΔH‡, ккал/моль	ΔS‡, ккал/моль
$X = CH_2CH_2$	$V > 28$			
$X = CH_2SCH_2$			$\Delta G^{\ne} = 8{,}32$ ($T_c = 0{,}5$ °C)	
$X = CH_2S(O_2)CH_2$			$\Delta G^{\ne} = 13{,}7$ ($T_c = 57{,}5$ °C)	
$X = CH_2CH(CO_2CH_3)CH_2$ [40]			$\Delta H^{\ne} = 16{,}1$, $\Delta S^{\ne} = -2{,}4$	

Примечания к табл. 55—59:

[а] Для барьеров, определенных методом ЯМР (в растворах), величина $\Delta G^{\ne}$ (ккал/моль) соответствует температуре слияния T_c (°C) сигналов стерически неэквивалентных ядер.

[б] Для теоретически найденных величин барьер потенциальной энергии V (ккал/моль) сравним с величиной E_a, определяемой экспериментально.

[в] Обозначения методов: Я — ЯМР (в растворе), М — микроволновая спектроскопия (в газовой фазе), Р — термическая изомеризация (например, рацемизация), Т — теоретический расчет (полуэмпирическим методом МО ЛКАО ССП), Э — ЭПР, К — колебательная спектроскопия, ТД — термодинамический, ГЭ — газовая электронография.

[г] Исследованы нециклические и циклические амины с гетероатомными заместителями у атома N, не обладающие аксиальной симметрией (например, RR′NOR″); однако природа наблюдающихся (обычно методом ЯМР) барьеров является предметом полемики в литературе и может рассматриваться как инверсия на атоме N, либо как вращение относительно связи у гетероатома N, либо как комбинация того и другого процессов [1, в, 6].

[д] Меньшие значения V (E_a) относятся к чистому веществу и его растворам в бензоле и ацетоне, а самое большое значение соответствует раствору в $CDCl_3$. Для этой молекулы $\Delta S^{\ne}$ ($CDCl_3$) = −38 энтр. ед., lg $A \approx 22$ и T_c изменяется от 55 до 67 °C в зависимости от растворителя.

[е] Наблюдаемый барьер может сопровождаться заторможенным вращением, а также инверсией для *мезо-d, l*-равновесия [1, 19].

[ж] Инверсия в плоскости рассматривается также как «двумерная» инверсия [28] и «механизм бокового сдвига» (lateral shift mechanism) [34]. Однако, как и в случае аминов (см. примечание «г»), возможность вовлечения процесса внутреннего вращения во всех исследованных до сих пор случаях пока еще не может быть исключена (это не относится к теоретически вычисленным барьерам) [1].

[з] К этой категории относятся конформационные изменения, включающие заторможенные вращения вокруг простой связи и инверсию в кольце; в большинстве случаев $\Delta S \approx 0$ (lg $A \approx 13$) [1, 6]. Новейшие экспериментальные исследования заторможенного вращения в радикалах по методу ЭПР описаны в работе [30].

[и] Во всех случаях, кроме указанных особо, данные определены методом ЯМР и заимствованы из работы [1, 6].

VIII.Г. ПСЕВДОВРАЩЕНИЕ

Этот процесс стали исследовать совсем недавно, и данных о его энергии пока еще очень немного. Новейшие исследования описаны в статьях [42, 43]. Обсуждение теоретических аспектов химической связи и псевдовращения в структурах типа PH_5 содержится в статьях [44].

VIII.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. а) *Mislow K., Allen L., Rauk A.*, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **9**, 400 (1970); б) *Binsch G.*, Topics in Stereochemistry, Vol. 3, E. Eliel and N. Allinger, Eds., Interscience, New York, 1968, p. 146; в) *Lambert J. B.*, Pyramidal Atomic Inversion, ibid., Vol. 6, 1971; г) *Chiurdoglu G., Ed.*, Conformational Analysis, Scope and Present Limitations, Academic Press, New York, 1971; д) *Rauk A., Mislow K., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6507 (1971).
2. а) *Kari R., Csizmadia I.*, J. Chem. Phys., **50**, 1443 (1969); б) *Wolfe S., et al.*, J. Chem. Soc. (D), **1970**, 96 (расчет потенциальных поверхностей для $HSCH_2^-$); в) *Rauk A., et al.*, Can. J. Chem., **47**, 113 (1969) (расчет потенциальных поверхностей для $H(O)SCH_2^-$); г) *Rauk A., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1567 (1969) (расчет потенциальных поверхностей для $H(O_2)SCH_2^-$); д) *Bushweller C. H., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 544 (1971).
3. *Clark D., Armstrong D.*, J. Chem. Soc. (D), **1969**, 850.
4. а) *Fessenden R., Schuler R. H.*, J. Chem. Phys., **39**, 2147 (1963); *Walborsky H., Chen C.*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5499 (1967) (обычные радикалы алканов являются плоскими); *Walborsky H., et al.*, ibid., **90**, 5222 (1968); *Dewar M. J. S., Harris J.*, ibid., **91**, 3652 (1969); *Fessenden R. W.*, J. Phys. Chem., **71**, 74 (1967); б) *Morokuma K., Pedersen L., Karplus M.*, J. Chem. Phys., **48**, 4801 (1968).
5. *Snyder T., Kenney C.*, Microwave Spectroscopy of Gases, Van Nostrand, New York, 1965, pp. 162—190.
6. *Tsuboi M., Hirakawa A., Tamagake T.*, J. Mol. Spectrosc., **22**, 272 (1967).
7. *Wollrab J., Laurie V.*, J. Chem. Phys., **48**, 5058 (1968).
8. *Lehn J., Munsch B., Millie P., Veillard A.*, Theor. Chim. Acta, **13**, 313 (1969).
9. *Kemp M., Flygare W.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6267 (1968).
10. *Bardas T., Szantay C., Havada C.*, ibid., **87**, 5796 (1965).
11. *Jautelat M., Roberts J. D.*, ibid., **91**, 642 (1969).
12. *Lehn J., Wagner J.*, J. Chem. Soc. (D), **1968**, 148.
13. *Gordon M., Fischer H.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2471 (1968) (см. примечание f к табл. 1 в этой статье).
14. *Brauman S., Hill M.*, J. Chem. Soc. (B), **1969**, 1091.
15. *Lambert J. B., Johnson D. H.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1350 (1968).
16. *Lehn J., Munsch B.*, J. Chem. Soc. (D), **1969**, 1327.
17. *Baechler R., Mislow K.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3090 (1970).
18. *Horner L., Winkler H.*, Tetrahedron Lett., **1964**, 461.
19. *Lambert J. B., Jackson G. F., Mueller D. C.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6401 (1968); **92**, 3093 (1970).
20. *Egan W., Tang R., Zon G., Mislow K.*, ibid., **92**, 1442 (1970).
21. *Scartazzini R., Mislow K.*, Tetrahedron Lett., 1967, 2719.
22. а) *Rayner D., Gordon A. J., Mislow K.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4854 (1968); б) *Mislow K.*, Rec. Chem. Prog., **28**, 217 (1967) (обзор всевозможных проблем, касающихся стереомутаций сульфоксидов).
23. *Lehn J., Munsch B.*, Theor. Chim. Acta, **12**, 91 (1968).
24. *Kessler H., Leibfritz D.*, Tetrahedron, **25**, 5127 (1969); Tetrahedron Lett., **1969**, 427; *Marullo N., Wagener E.*, ibid., **1969**, 2555.
25. *Curtin D. Y., Grubbs E., McCarty C.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2775 (1966).
26. *Gordon A. J., Gallagher J. P.*, Tetrahedron Lett., **1970**, 2541.
27. *Rauk A., Csizmadia I.*, Can. J. Chem., **46**, 1205 (1968).
28. *Илиел Э., Аллинжер Н., Энжиал С., Моррисон Г.*, Конформационный анализ, «Мир», М., 1969; *Dale J.*, Tetrahedron, **22**, 3373 (1966). (Общее обсуждение торзионных процессов.)
29. *Lowe J. P.*, Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 6, A. Streitwieser, Jr., and R. W. Taft, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1968, Ch. 1 (обзор).
30. *Krusic P. J., Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 646 (1971).
31. *Graham L., Diel R.*, J. Phys. Chem., **73**, 2696 (1969).
32. *Calder I., Garratt P.*, Tetrahedron, **25**, 4023 (1969).
33. *Korver P., van der Haak P., de Boer Th.*, ibid., **22**, 3157 (1966).
34. *Cope A. C., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3644, 3649 (1965).

35. *Hall D. M., Harris M. M.*, J. Chem. Soc., 1960, 490 (обзор исследований рацемизации бифенила); *Hall D. M., Poole T.*, ibid., (B), 1966, 1034; *Cooke A., Harris M. M.*, ibid., (C), 1967, 988 (сходные данные для 1,1'-бинафтилов).
36. *Anet F., Jacques M. St., Chmurny G.*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5243 (1968).
37. *Kessler H., Kalinowsky H.-O.*, Angew. Chem., 82, 666 (1970); Angew. Chem., Internat. Ed., Engl., 9, 641 (1970).
38. а) *Harris R., Spragg R.*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 684 (шестичленные гетероциклы); б) *Schmid H., et al.*, Spectrochim. Acta, 22, 623 (1966) [диоксоланы (диоксаны) и дитиоланы]; *Eliel E.*, Accts. Chem. Res., 3, 1 (1970); в) *Romers C., et al.*, in «Topics in Stereochemistry», Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, 1965. [5- и 6-членные гетероциклы с O и S.]
39. *Gerig J., Rimerman R.*, J. Am. Chem. Soc., 92, 1219 (1970).
40. *Griffin R., Jr., Coburn R.*, J. Am. Chem. Soc., 89, 4638 (1967).
41. *Lehn J. M.*, см. [1, г, стр. 129—155].
42. *Gorenstein D., Westheimer F. H.*, J. Am. Chem. Soc., 92, 634 (1970).
43. *Gorenstein D.*, ibid., 92, 644 (1970).
44. *Rauk A., Allen L. C., Mislow K.*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3035, 3040, 3047 (1972).

IX. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ СВЯЗЕЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

IX.А. ВВЕДЕНИЕ

Дипольный момент молекулы можно рассматривать как векторную сумму индивидуальных дипольных моментов ее связей и функциональных групп, в которую дают также вклады все неподеленные пары электронов. Если геометрия молекулы известна или на этот счет есть определенные предположения, дипольный момент молекулы может быть вычислен таким образом: следует выбрать удобную систему осей координат, вычислить проекции (m) момента каждой связи (функциональной группы) на каждую из осей координат, а затем определить результирующий момент как квадратный корень из суммы квадратов суммарных проекций m_x, m_y, m_z моментов на каждую ось:

$$\mu = \left(m_x^2 + m_y^2 + m_z^2\right)^{1/2}.$$

Дипольные моменты всегда выражают в единицах Дебая (Д), где 1 Д = 10^{-18} эл.-стат. ед.·см.

При наличии у молекулы только двух моментов связей (или функциональных групп) m_1 и m_2 можно воспользоваться законом косинусов (θ — угол между моментами)

$$\mu = \left(m_1^2 + m_2^2 + 2m_1m_2\cos\theta\right)^{1/2}.$$

Следует учитывать, что, как отмечалось в литературе [1], существуют три различные концепции дипольных моментов связей: характеристические моменты (вычисляемые теоретически), динамические моменты (определяемые по данным ИК-спектроскопии) и статические моменты (определяемые эмпирически по данным измерений дипольных моментов молекул). Величины дипольных моментов, приведенные в настоящем справочнике, относятся к шкале статических моментов, которая является одной из наиболее употребимых. При пользовании этими данными необходимо учитывать следующие замечания:

1. Хотя величину дипольного момента связи C—H обычно принимают равной 0,4 Д, его *направление* до сих пор не установлено; выбор этого направления оказал существенное влияние на значения дипольных моментов связей и функциональных групп, вычисленных по данным о дипольных моментах различных молекул (см. табличные данные). Как

показал Кампер [1], величина статического момента связи C—H практически не зависит от гибридизации орбиталей атома C, в связи с чем, устанавливая свои данные о дипольных моментах связей, Кампер предположил, что момент связи C — H равен нулю. Однако данные, приведенные в настоящем справочнике, основаны на более привычном подходе ($\mu_{C-H} = 0{,}4$ Д).

2. Дипольные моменты всех остальных связей зависят от гибридизации (sp^3, sp^2 и т. д.) входящих в них атомов или от характера функциональных групп, входящих в молекулу, например момент связи C—Cl в соединении R_2CCl_2 не равен моменту такой же связи в соединении R_3CCl.

3. Как и дипольные моменты молекул, моменты связей и функциональных групп не одинаковы в газовой фазе и в растворе.

Подробности измерений и интерпретации данных по дипольным моментам опубликованы в [2—4], откуда заимствована бо́льшая часть приведенных здесь данных.

IX.Б. МОМЕНТЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ (ТАБЛ. 60)

Таблица 60

Тип связи	Дипольный момент C—C-связи, Д	
	по Камперу [1][а]	по Минкину и др. [4] (момент соединения)[б]
$sp^3 \rightarrow sp^2$	0,30	0,69, 0,67 (толуол, 0,37 Д; пропилен, 0,35 Д)
$sp^3 \rightarrow sp$	0,70	1,48 (пропин, 0,75 Д)
$sp^2 \rightarrow sp$	0,40	1,15 (фенилацетилен, 0,73 Д)

[а] Указаны средние значения, определенные по данным о дипольных моментах большого числа молекул в предположении, что μ (C—H)=0. Полученные таким образом значения завышены примерно на 0,10 Д, если к атому sp^2-C присоединена CH_3-группа, и примерно на 0,15 Д для более длинных углеводородных цепей.

[б] Данные основаны на определении моментов C→H из ИК-спектроскопических измерений: 0,31 Д для sp^3-C, 0,63 Д для sp^2-C, 1,05 Д для связи sp-C.

IX.В. МОМЕНТЫ РАЗЛИЧНЫХ СВЯЗЕЙ

Дипольные моменты связей и функциональных групп определяют на основании рассмотрения модельных соединений, и полученные таким образом значения, очевидно, сильно зависят от величины дипольного момента, приписываемого рассматриваемой модели. Внимательное изучение опубликованной литературы позволяет обнаружить некоторое несоответствие между значениями дипольных моментов даже в тех случаях, когда они определены путем рассмотрения простых метил- или этилзамещенных соединений. Приведенные ниже значения (табл. 61) заимствованы главным образом из книги Минкина и др. [4] и определены по данным о дипольных моментах метилзамещенных соединений, растворенных в бензоле, при 25 °С. Значения, указанные в скобках, вычислены авторами настоящего справочника по данным о дипольных моментах метилзамещенных соединений *в газовой фазе*, приведенным в книге [5]. Все значения приведены для обоих возможных направлений момента связи C—H (величиной 0,4 Д). В тех случаях, когда не сделано специальной оговорки, предполагается, что атом, указанный с левой стороны связи, соответствует положительному концу диполя, а также что все многовалентные атомы обладают sp^3-гибридизацией.

Таблица 61

Связь	Дипольный момент, Д		Связь	Дипольный момент, Д	
	C → H	C ← H		C → H	C ← H
C—N	1,26	0,45	C—S	1,6	0,9
C=N		1,4	C=S		2,0
C≡N	3,94 (4,4)	3,1 (3,6)	C—Se	1,5	0,7
C—O [а]	1,9	0,7	H—O	1,51	1,51
C—O [б]	1,5 (1,2)	0,7 (0,4)	H—N	1,31	1,31
C=O	3,2	2,4	H—S	0,7	0,7
C—F [в]	2,19 (2,22)	1,39 (1,42)	Si—H	1,0	1,0
C—Cl [в]	2,27 (2,34)	1,47 (1,54)	Si—C		1,2
C—Br [в]	2,22 (2,19)	1,42 (1,39)	Si—N	1,55	1,55
C—I [в]	2,05 (2,04)	1,25 (1,24)	N—: [г]	~1,0	~1,0

[а] В спиртах.
[б] В простых эфирах.
[в] Дипольные моменты связи C—галоген в винилгалогенидах примерно на 0,7—0,8 Д ниже.
[г] Неподеленная пара на sp^3-гибридизованном атоме N.

IX.Г. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ

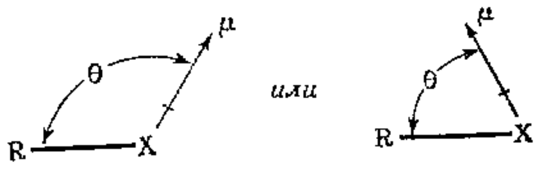
Приведенные ниже (табл. 62) значения из книги Минкина и др. [4] могут служить для грубой оценки полярности «дативных» связей (например, в окисях аминов).

Таблица 62

Связь	Дипольный момент, Д	Связь	Дипольный момент, Д
N→B	2,6	As→O	4,2
O→B	3,6	Se→O	3,1
S→B	3,8	Te→O	2,3
P→B	4,4	P→S	3,1
N→O	4,3	P→Se	3,2
P→O	2,9	Sb→S	4,5
S→O	3,0		

IX.Д. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

В табл. 63 приведены величины дипольных моментов заместителей, присоединенных к алкильным или арильным группам. Эти данные взяты в основном из указанных выше книг Минкина и др. [4], а также Смита [3, стр. 2602]; данные о растворах получены при измерениях в бензоле. Угол θ образован направлением момента рассматриваемой группы и направлением связи между этой функциональной группой (X) и атомом углерода, к которому она присоединена:



(Следовательно, если X служит отрицательным концом диполя, то значения угла θ всегда больше 90°, и наоборот.)

Таблица 63

Дипольные моменты различных функциональных групп

Группа X	C_6H_5-X			CH_3-X			C_2H_5-X		
	газ	раствор	θ	газ	раствор	θ	газ	раствор	θ
CH_3	0,37	0,37	0	0	0	—	0	0	—
CF_3	2,86	2,54	180	2,35	2,32	180			
CCl_3		2,04	180	1,77	1,57	180			
CN	4,39	4,05	180		3,4		4,00	3,57	180
CHO		2,96	146	2,72	2,49	125	2,73	2,5	
COOH		1,64		1,73	1,63	106	1,73	1,68	105
$COCH_3$	3,00	2,96	132	2,90	2,75	120	2,78		
CO_2CH_3		1,83	110	1,67	1,75	130	1,76	1,9	130
$CO_2C_2H_5$		1,9	118		1,8	80			
OH	1,40	1,6	90	1,70	1,7	118	1,69	1,7	118
OCH_3	1,35	1,28	72	1,30	1,28	124			
$OCOCH_3$		1,69	66						
OCF_3		2,36	160						
NH_2	1,48	1,53	48,5	1,28	1,46	91	1,2	1,38	100
$NHCH_3$		1,71	40						
$N(CH_3)_2$	1,61	1,58	30	0,61	0,86	109			
$NHCOCH_3$		3,69	100						
NO		3,09	149						
NO_2	4,19	4,01	180	3,50	3,10	180	3,68	3,3	180
N_3		1,44	140						
F	1,61	1,47	180	1,85	1,79	180	1,92		180
Cl	1,76	1,59	180	1,86	1,87	180	2,05	1,8	180
Br	1,64	1,57	180	1,82	1,82	180	2,01	1,9	180
I	1,71	1,40	180	1,70	1,65	180	1,8	1,8	180
SH		1,22	135	1,26	1,55				
SCH_3		1,34	77,5	1,50	1,40	57			
SCF_3		2,50	156						
SO_2CH_3		4,73	117						
SO_2CF_3		4,32	167						
$SOCF_3$		3,88	143						
SCN		3,59	127						
SeH		1,08	169						
$SeCH_3$		1,31	110		1,32				
$Si(CH_3)_3$		0,44	0		0	0			

IX.E. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cumper C.*, Tetrahedron, **25**, 3131 (1969).
2. *Sutton L. E.*, in «Determination of Organic Structures by Physical Methods», E. A. Braude and F. C. Nachod, Eds., Vol. 1. Academic Press, New York, 1955, Ch. 9.
3. *Smyth C. P.*, in «Physical Methods in Organic Chemistry», 3rd ed., A. Weissberger, Ed., Vol. 1, Part 3. Interscience, New York, 1960, Ch. XXXIX.
4. *Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А.*, Дипольные моменты, «Химия», Л., 1968.
5. *McClellan A. L.*, Tables of Experimental Dipole Moments, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1963.

X. АРОМАТИЧНОСТЬ

X.А. ВВЕДЕНИЕ

Концепция ароматичности и свойства ароматических молекул обсуждаются в целом ряде современных монографий и серьезных статей [1—9]; см., например, сборник [6, б], в котором содержится подробнейший обзор современного состояния этих вопросов. В прошлом одним из критериев, использовавшихся для отнесения какой-либо системы к разряду ароматических, была ее необычная реакционная способность, например способность к замещению, а не к присоединению, или устойчивость по отношению к окислению. Однако в настоящее время все сходятся на том, что реакционная способность химического соединения (о которой можно судить на основании рассмотрения переходного состояния) является очень плохим критерием ароматичности. Скорее, ароматичность следует рассматривать как свойство, связанное исключительно с основным состоянием системы и обнаруживаемое по необычно высокой устойчивости молекулы (т. е. по низкой энтальпии основного состояния), которая обусловлена делокализацией ее π-электронов. Ароматическими могут быть молекулы карбоциклических или гетероциклических соединений, включая сидноны или мезоионные соединения [5]; они могут быть также нейтральными или заряженными. Вообще говоря, все ароматические молекулы подразделяются на бензоидные (бензол, нафталин и т. д.) и небензоидные (все остальные: азулен, анион циклопентадиена, боразины, азепины, трополоны и т. д.). Экспериментальные критерии ароматичности описаны ниже.

X.Б. ОПРЕДЕЛЕНИЯ

X.Б.1. Ароматичность [1]

«Ненасыщенная циклическая или полициклическая молекула или ион (а также часть молекулы или иона) может рассматриваться как ароматическая, если все атомы цикла входят в сопряженную систему таким образом, что в основном состоянии все π-электроны (поступившие в эту систему с атомных орбиталей, ориентированных перпендикулярно плоскости цикла) расположены на связывающих молекулярных орбиталях заполненной (аннулярной) оболочки». Теоретическое определение ароматичности восходит к правилу Хюккеля, согласно которому для заполнения такой оболочки требуется $(4n+2)$ π-электронов $(n = 0, 1, \ldots)$; строго говоря, это правило применимо только к моноциклическим системам, однако практически оно выполняется и для полициклических молекул. В последнее время введено также «топологическое определение ароматичности» [15].

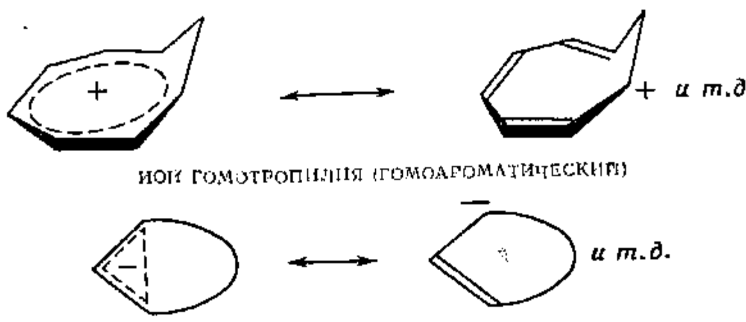
X.Б.2. Антиароматичность [8]

Замкнутый цикл с $4n$ сопряженными π-электронами характеризуется антиароматическими свойствами; это означает, что он дестабилизируется в результате возникновения резонанса. Другими словами, антиароматической является такая система, в которой делокализация электронов приводит к значительному повышению энергии основного состояния по сравнению с нециклическим аналогом системы. В качестве

примера можно привести циклопропенильный анион (гипотетическое соединение) и пентахлорциклопентадиенильный катион (с триплетным основным состоянием).

X.Б.3. Гомоароматичность [6,а]

Молекулы, определяемые как гомоароматические, представляют собой заряженные частицы, в которых нарушен σ-скелет, соединяющий π-электронные центры, но тем не менее обнаруживается повышенная энергия делокализации.



ИОН ГОМОТРОПИЛИЯ (ГОМОАРОМАТИЧЕСКИЙ)

ГОМОЦИКЛОПРОПЕНИЛЬНЫЙ АНИОН (АНТИАРОМАТИЧЕСКИЙ)

X.Б.4. Альтернантные и неальтернантные углеводороды

У альтернантных углеводородов все атомы углерода, принимающие участие в сопряжении, можно разделить на две совокупности, пометив условно атомы одной совокупности звездочками таким образом, чтобы никакие два атома одной совокупности не были непосредственно связаны друг с другом. В качестве примеров можно привести нафталин (четную альтернантную систему, состоящую из 10 атомов C), а также бензильный катион, анион или радикал (нечетная альтернантная система из 7 атомов C).

В альтернантных системах наряду с каждой связывающей молекулярной орбиталью с энергией $-E$ имеется разрыхляющая орбиталь с энергией $+E$ (и, следовательно, энергетические уровни такой системы располагаются симметрично относительно нулевого уровня). В нечетных альтернантных системах (которые обязательно несут на себе заряд или являются радикалами) имеется несвязывающая молекулярная орбиталь («нулевой» энергетический уровень); кроме того, катион, анион и радикал такого соединения обладают одинаковым распределением зарядов (одинаковым распределением неспаренных электронов) по атомам молекулы.

У неальтернантных углеводородов в какой-либо из совокупностей углеродных атомов (условно помеченной и не помеченной звездочками) обязательно имеются непосредственно связанные между собой атомы C. Энергии связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей в таких молекулах не совпадают по абсолютной величине, и распределения зарядов у заряженных частиц и радикалов не одинаковы. В ка-

честве примера неальтернантных систем можно привести азулен и фульвен:

Между ароматическим характером соединения и его принадлежностью к альтернантным или неальтернантным системам не существует никакой связи.

X.Б.5. Правило Крэга

Правило Крэга позволяет предсказывать, имеет ли циклический, сопряженный небензоидный углеводород ароматический характер. Это правило основано на рассмотрении симметрии молекулы, и для его применения необходимо, чтобы молекула обладала осью симметрии, проходящей по крайней мере через два π-электронных центра; такая ось симметрии позволяет преобразовывать одну структуру Кекуле в другую. Исходную структуру помечают попеременно (насколько это возможно) спиновыми символами α и β. Затем определяют сумму числа (f) симметрично связанных пар π-центров, находящихся не на оси симметрии,

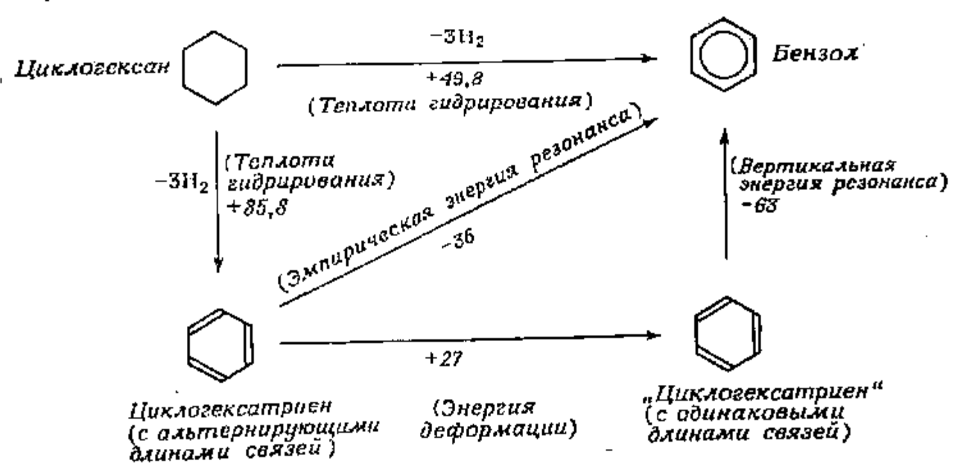
Пенталeн

и числа (g) обменивающихся местами пар центров α и β при повороте структуры вокруг оси симметрии. Если полученная сумма ($f+g$) оказывается четной, следует ожидать, что рассматриваемая система окажется ароматической. Например, для пенталена $f+g=3+0=3$ (неароматическая система) и для фульвена $f+g=0+2=2$ (следует ожидать ароматического характера). Молекулы с нечетным значением суммы $f+g$ часто называют *псевдоароматическими*.

X.Б.6. Энергия резонанса и связанные с ней параметры [10, 11]

В том случае, когда экспериментальные данные указывают, что молекулу невозможно адекватно описать одной льюисовой структурой, говорят, что в системе обнаруживается резонанс; в этом случае реальная структура представляет собой, следовательно, некий гибрид. Резонанс обнаруживается в ароматических, а также и в неароматических системах, как, например, в 1,3-бутадиене, аллильном катионе, анионе или радикале. В теории валентных связей существует понятие *вертикальной энергии резонанса*, которое определяется как разность между вычисленной энергией льюисовой структуры с минимальной энергией и истинной энергией молекулы; очевидно, поскольку для молекулы, обнаруживающей резонанс, ни одна из льюисовых структур не является реальной, упомянутая минимальная энергия может быть определена лишь путем оценки. *Эмпирическая энергия резонанса* определяется из сравнения найденных экспериментально теплот сгорания или гидрирования с соответствующими величинами, вычисленными для несопряженных

модельных соединений. С целью иллюстрации этих определений ниже приводится схема энергетического цикла для бензола [10] (все энергии выражены в ккаль/моль):



На этой схеме указана также *энергия деформации*, равная +27 ккал/моль (по грубой оценке), которая необходима для выравнивания длин связей в гипотетическом циклогексатриене с целью получения из него структуры Кекуле. Величина 85,8 ккал/моль соответствует трехкратной теплоте гидрирования циклогексена.

Более непосредственной мерой π-электронного сопряжения является *энергия делокализации*, т. е. вычисленная дополнительная энергия связи, обусловленная π-электронной делокализацией (по сравнению с системой, имеющей изолированные двойные связи). Значения энергии делокализации выражают в единицах β, где β — резонансный (обменный) интеграл, вводимый в методе молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) для вычисления π-электронных энергетических уровней. (Следует помнить, что «резонансный интеграл» является математическим параметром, применяемым при вычислениях молекулярных орбиталей *любой* молекулы, а не мерой резонанса в указанном выше смысле.) Абсолютное значение величины β (ккал/моль) получают сопоставлением эмпирических энергий резонанса с вычисленными энергиями делокализации. Однако единого значения величины β не существует, поскольку оно зависит от характера рассматриваемой системы; для бензоидных ароматических молекул довольно точное значение параметра β равно —16 ккал/моль.

Х.В. ЗНАЧЕНИЯ ЭНЕРГИЙ РЕЗОНАНСА И ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ

В табл. 64 представлены значения энергий делокализации и эмпирических энергий резонанса для ароматических и некоторых неароматических веществ. Эмпирические энергии резонанса, определенные по теплотам гидрирования, являются значительно более точными величинами по сравнению с найденными по теплотам сгорания. Однако данные о теплотах гидрирования не всегда доступны, и поэтому приведенные значения определены по данным о теплотах сгорания; величины, указанные в скобках, получены по данным о теплотах гидрирования. Все данные заимствованы из источников [1, 10, 11]. Обзор расчетов молекул по методу МОХ и сводка используемых для этого параметров имеются в статье [13].

Таблица 64

Вещество	Эмпирическая энергия резонанса, ккал/моль	Энергия делокализации, β-единицы
Бензоидные ароматические соединения		
Бензол	36,0 (36,0)	2,000
Нафталин	61,0	3,683
Антрацен	83,5	5,314
Фенантрен	91,3	5,448
Бенз-[с]-фенантрен	109,6	7,187
Пирен	108,9	6,506
Нафтацен	110,0	6,932
Бенз-[а]-антрацен	111,6	7,101
Хризен	116,5	7,190
Трифенилен	117,7	7,275
Перилен	126,3	8,245
Инден	(39,4)	
Стирол	38,1 (36,9)	
транс-Стильбен	76,9 (79,0)	
Бифенил	74	
о-Ксилол	(35,1)	
Гетероароматические соединения[а]		
Фуран	15,8	
Пиррол	21,2	
Тиофен	28,7	
Пиридин	23,0	
Индол	46,5	
Карбазол	73,8	
Хинолин	47,3	
Небензоидные углеводороды		
Азулен	33	3,364
Бифенилен	17,1	4,506
Циклобутадиен	—	0
Циклопентадиенил-анион		2,48
Циклооктатетраен	4,8	1,657[б]
Фульвален		2,779
Фульвен	11	1,466
Гептафульвален	29	4,004
Гептафульвен	14	1,994
Пентален	—	2,46
Трополон	21	
Тропилий		2,99
1,3-Бутадиен	3,0 (3,5)	0,47
1,3-Циклопентадиен	1,6 (2,9)	0,47
1,3-Пентадиен	(4,2)	0,47
1,3,5-Циклогептатриен	(6,7)	0,99

а Энергия резонанса для гетероароматических соединений (и других систем) могут быть получены по данным о константах pK, а также на основании термохимических данных [6].

б Вычислено для плоского циклооктатетраена.

Х.Г. КРИТЕРИИ АРОМАТИЧНОСТИ

Традиционными экспериментальными критериями ароматичности являются аномальная реакционная способность соединения (хотя и очень плохой критерий, как видно из изложенного выше), а также наличие большой эмпирической энергии резонанса (этот критерий также не является наилучшим, поскольку определяемые таким образом значения энергии резонанса не только обусловлены делокализацией π-электронов, но включают вклады, обусловленные другими факторами, связанными с наличием σ-связей). Современный и более последовательный подход основан на исследовании анизотропии диамагнитной или парамагнитной восприимчивости, наблюдаемой в химических сдвигах ароматических колец по методу ЯМР (на ядрах ^1H и, в особых случаях, ^{13}C) [2]. Этот критерий обычно объясняется с использованием модели «кольцевых токов» для делокализованных π-электронных систем; однако, хотя упомянутая анизотропия реально существует, ее происхождение все еще до конца не выяснено, и вследствие этого общая связь между химическими сдвигами и ароматичностью оказывается не вполне обоснованной [1].

В последнее время было показано [12], что повышенная диамагнитная восприимчивость представляет собой свойство, характерное только для ароматических соединений. Это свойство определяется как разность между экспериментально измеряемой молярной магнитной восприимчивостью вещества и величиной, полученной путем оценки при пренебрежении вкладом кольцевых токов. (Так, по результатам исследования магнитной восприимчивости 2- и 4-пироны были отнесены к неароматическим соединениям [14].)

Х.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Badger G. M.*, Aromatic Character and Aromaticity, Cambridge University Press, London, 1969.
2. *Jones A. L.*, Criteria for Aromatic Character, Rev. Pure Appl. Chem., 18, 253 (1968).
3. *Ginsburg D.*, Ed., Non-Benzenoid Aromatic Compounds, Interscience, New York, 1959.
4. *Lloyd D. M. G.*, Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1966.
5. *Snyder J. P.*, Ed., Non-Benzenoid Aromatics, Vol. 1, Academic Press, New York, 1969; Vol. 2, 1971.
6. а) Aromaticity. An International Symposium, Special Publication, No. 21, The Chemical Society, London, 1967; б) Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity (Vol. 3 of the Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry), E. D. Bergmann and B. Pullman, Eds., Academic Press, New York and London, 1971.
7. *Katritzky A. R., Topsom R. D.*, Distortions of the π-Electron System in Substituted Benzenes, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., 9, 87 (1970).
8. *Breslow R.*, Small Antiaromatic Rings, ibid., 7, 565 (1968).
9. *Coulson C. A., Streitwieser A., Jr.*, Dictionary of π-Electron Calculations, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1965.
10. *Стрейтвизер Э.*, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, «Мир», М., 1965, гл. 9 и 10.
11. *Gilliom R. D.*, Introduction to Physical Organic Chemistry, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1970, Ch. 5; *Baird N. C.*, J. Chem. Ed., 48, 509 (1971).
12. *Dauben H. J., Jr., Wilson J. D., Laity J. L.*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1991, 4943 (1969).
13. *Purcell W. P., Singer J. A.*, A Brief Review and Table of Semiempirical Parameters Used in the HMO Method, J. Chem. Eng. Data, 12, 234 (1967).
14. *Benson R. C., Norris C. L., Flygare W. H., Beak P.*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5591 (1971).
15. *Goldstein M. J., Hoffmann R.*, J. Am. Chem. Soc., 93, 6193 (1971).
16. *Lloyd D., Marshall D. R.*, Chem. Ind., 335 (1972).

3. КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

I. ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ И КИНЕТИКА ОТДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В этом разделе приведены наиболее общие данные, касающиеся скоростей и термодинамики некоторых химических реакций; все обсуждаемые здесь реакции протекают с тепловыми эффектами.

I.A. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ АКТИВАЦИИ ИЗ ДАННЫХ ПО СКОРОСТЯМ РЕАКЦИЙ

I.A.1. Основные уравнения для скоростей реакций

Основные уравнения, используемые обычно для описания скоростей реакций, приведены в табл. 65. В этой таблице приняты следующие обозначения:

x (или y) — концентрация (обычно в молях на 1 л раствора) реагента x (или y) к моменту времени t (обычно в секундах);

x_0 (или y_0) — начальная концентрация x (или y) (в нулевой момент времени);

x' (или y') — уменьшение концентрации реагента ($x = x_0 - x'$), определяемое как количество реагента, прореагировавшее к моменту времени t;

k — константа скорости (удельная скорость) в единицах $x^{(1-n)}/t$, где n — порядок реакции.

Таблица 65

Порядок реакции	Дифференциальная форма уравнения	Интегральная форма уравнения	Время полупревращения $t_{1/2}$
0	$-dx/dt = k$	$kt = x_0 - x$	$x_0/(2k)$
1	$-dx/dt = kx$	$kt = \ln(x_0/x)$	$0{,}693/k$
1	$-dx'/dt = k(x_0 - x')$	$kt = \ln[x_0/(x_0 - x')]$	$0{,}693/k$
2	$-dx/dt = kx^2$	$kt = (1/x) - (1/x_0)$	$(kx_0)^{-1}$
2	$-dx'/dt = k(x_0 - x')^2$	$kt = x'/[x_0(x_0 - x')]$	$(kx_0)^{-1}$
2	$-dx/dt = kxy$	$kt = (y_0 - x_0)^{-1} \ln(x_0y/y_0x)$	
2	$-dx'/dt = k(x_0 - x')(y_0 - y')$	$kt = (x_0 - y_0)^{-1} \ln \dfrac{y_0(x_0 - x')}{x_0(y_0 - x')}$	

I.A.2. Обозначения и константы в уравнениях Аррениуса и Эйринга

(Другие значения констант и коэффициенты для перевода в другие системы единиц см. разд. I гл. 8 (табл. 244, 245) и разд. I гл. 4.

Газовая постоянная: $R = 1{,}987$ кал/(град·моль)
$\ln = \log_e = 2{,}303 \lg$
Постоянная Больцмана: $\varkappa = 1{,}380 \cdot 10^{-16}$ эрг/град
Постоянная Планка: $h = 6{,}626 \cdot 10^{-27}$ эрг·с
Температура T (К): 0 °С = 273,16 К
Константа скорости: k [первого порядка — в $с^{-1}$, второго порядка — в л/(моль·с)]

I.A.3. Уравнение Аррениуса

$$k = A \exp \frac{-E}{RT},$$

где A — предэкспоненциальный множитель в единицах k; величины A многих мономолекулярных реакций находятся в пределах от 10^{10} до 10^{12} $с^{-1}$; E — аррениусовская (эмпирическая) энергия активации (кал/моль), определяется по тангенсу угла (α) наклона прямой в координатах $\lg k - 1/T$:

$$E = -4{,}576 \operatorname{tg} \alpha,$$
$$\lg A = E/4{,}576T + \lg k.$$

(Обсуждение возможных отклонений от уравнения Аррениуса см. в работе [37].)

I.A.4. Уравнение Эйринга (теория переходного состояния)

$$k = K \frac{\varkappa T}{h} \exp \frac{-\Delta G^{\ddagger}}{RT},$$

где K — трансмиссионный коэффициент (доля молекул, которые, достигнув переходного состояния, превращаются в продукты реакции), обычно принимается равным 1; $\Delta G^{\ddagger}$ — свободная энергия активации, равная $\Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$; $\Delta G^{\ddagger}$ и $\Delta H^{\ddagger}$ (энтальпия активации) имеют размерность кал/моль; $\Delta S^{\ddagger}$ (энтропия активации) выражают в энтропийных единицах [энтр. ед., т. е. кал/(град·моль)].

$\Delta G^{\ddagger} = 4{,}576T(10{,}319 + \lg T - \lg k)$ при условии, что константа k вычислена при определенной температуре; из графика зависимости $\lg(k/T)$ от $1/T$ находят следующие параметры:

$$\Delta H^{\ddagger} = -4{,}576 \operatorname{tg} \alpha \quad (\alpha \text{ — угол наклона}),$$
$$\Delta S^{\ddagger} = 4{,}576 \lg(k/T) + (\Delta H^{\ddagger}/T) - 47{,}22,$$

или (для реакций в растворах)

$\Delta H^{\ddagger} = E - RT$ (T принимается как среднее значение в исследуемом диапазоне те- ператур)

$$\Delta S^{\ddagger} = 4{,}576 \lg(k/T) + (E/T) - 49{,}21.$$

Величина $\Delta S^{\ddagger}$ может быть также определена из значений lg (в уравнении Аррениуса):

$$\Delta S^{\ddagger} = 4{,}576 \lg(A/T) - 49{,}21,$$

где T — среднее значение в исследуемом диапазоне температур некоторая определенная температура.

I.A.5. Объем активации

Изменение объема реагирующих частиц при переходе из исходного состояния к активированному комплексу определяется следующим образом:

$$\Delta V^{\ne} = V - V_0.$$

$\Delta V^{\ne}$ может быть положительной или отрицательной величиной; наиболее точными являются значения, определенные экстраполяцией к нулевому давлению:

$$\left[\frac{d \ln k}{dp}\right]_T = -\frac{\Delta V^{\ne}}{RT}.$$

Значения $\Delta V^{\ne}$ для большинства химических реакций находятся в пределах от ± 5 до 20 см³/моль. $\Delta V^{\ne}$ для некоторых реакций в растворах приведены в табл. 66. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работах [38—40].

Таблица 66

Реакция	$\sim\Delta V^{\ne}$, см³/моль	Реакция	$\sim\Delta V^{\ne}$, см³/моль
$R{-}R \rightarrow 2R\cdot$	5—15	$C_2H_5I + C_2H_5O^-$	−5
Реакции Дильса — Альдера	−25	$Py + RBr \rightarrow PyR^+Br^-$	−26
$R\cdot + CCl_4 \rightarrow RCl + \cdot CCl_3$	−20	Реакции S_N1	−15

I.A.6. Изотопные эффекты

Разности параметров активации в уравнении Эйринга для реакций в двух системах, отличающихся наличием изотопов A и B (или вообще для реакций в любых двух системах), находят из следующего уравнения:

$$\lg\frac{k_A}{k_B} = \frac{1}{4{,}576T}\left(\Delta G_B^{\ne} - \Delta G_A^{\ne}\right) = \frac{1}{4{,}576}\left[\frac{\Delta H_B^{\ne} - \Delta H_A^{\ne}}{T} - \left(\Delta S_B^{\ne} - \Delta S_A^{\ne}\right)\right]$$

(в предположении, что изотопное замещение не влияет на трансмиссионный коэффициент).

Искомые значения $\Delta\Delta H^{\ne}$ и $\Delta\Delta S^{\ne}$ определяют из графика зависимости $\lg(k_A/k_B)$ от $1/T$:

$$\Delta\Delta H^{\ne} = \Delta H_B^{\ne} - \Delta H_A^{\ne} = 4{,}576 \operatorname{tg}\alpha \quad (\alpha \text{ — угол наклона}),$$

$$\Delta\Delta S^{\ne} = \Delta S_B^{\ne} - \Delta S_A^{\ne} = (1/T)\left(\Delta H_B^{\ne} - \Delta H_A^{\ne}\right) - 4{,}576 \lg(k_A/k_B).$$

Довольно часто изотопный эффект характеризуют разностью величин свободных энергий на один атом изотопа:

$$\Delta\Delta G^{\ne} = \Delta G_B^{\ne} - \Delta G_A^{\ne} = -\frac{4{,}576T}{n}\lg\frac{k_B}{k_A},$$

где n — количество изотопных атомов, участвующих в рассматриваемом эффекте.

I.A.7. Реакции, лимитируемые диффузией

Существует ряд бимолекулярных реакций, в которых каждое соударение частиц оказывается результативным; к ним относятся рекомбинация радикалов и диспропорционирование, тушение возбужденных

состояний, перенос энергии и некоторые ионные реакции в растворах. Скорость таких реакций зависит главным образом от вязкости растворителя:

$$k = \frac{8RT}{3000\eta},$$

где k выражено в л/(моль·с), $R = 8{,}31 \cdot 10^7$ эрг/(моль·К) и η — вязкость в пуазах [г/(с·см)]. Предполагается, что частицы представляют собой сферы с одинаковыми диаметрами; если диаметры сфер (d_1 и d_2) не равны, правую часть уравнения следует умножить на величину $(^1/_4)[2 + (d_1/d_2) + (d_2/d_1)]$.

Для типичных реакций, лимитируемых диффузией, в обычных органических растворителях при 25 °С величины k, как правило, равны 10^9—10^{10}, а энергии активации составляют от 2 до 3 ккал/моль. Скорости реакций, протекающих с энергией активации выше 10 ккал/моль, обычно не зависят от вязкости до тех пор, пока система не достигнет стеклообразного состояния. В табл. 67 приведены константы скоростей типичных реакций (определены в предположении равенства d_1 и d_2). Более детально см. [41] (данные табл. 67 взяты из этой монографии) и [42].

Таблица 67

Растворитель	$k \cdot 10^{-10}$ (20 °С)	Растворитель	$k \cdot 10^{-10}$ (20 °С)
н-C_6H_{14}	2,1	*цикло*-C_6H_{12}	0,66
$CHCl_3$	1,2	H_2O	0,64
CH_3OH	1,1	C_2H_5OH	0,55
C_6H_6	1,0	$HOCH_2CH_2OH$	0,038
CCl_4	0,67	$HOCH_2CH(OH)CH_2OH$	0,00061

I.Б. ЗАМЕЩЕНИЕ И СОЛЬВОЛИЗ

В этом и последующих разделах приведены параметры активации типичных реакций: энергии (энтальпии) активации — в ккал/моль, A — в единицах k, $\Delta S^{\ne}$ — в энтр. ед.

I.Б.1. Реакции S_N2 (R — первичный атом углерода) (табл. 68)

Таблица 68

Реакция	Растворитель	E	$\lg A$	$\Delta H^{\ne}$	$\Delta S^{\ne}$	Литература
$RBr + LiCl$	Ацетон	~18	~8,5			1
$RBr + Et_4NCl$	ДМФА [a]	~20	~12			1
$RCl + I^-$	Ацетон	18,5	8			3, а
$EtI + Et_3N$	Ацетон			11,5	−39	2
$EtI + Et_3N$	Гексан			15,3	−42	2
$RX + R'O^-$ (X = Cl, Br, I)	EtOH	19,5—21,5	10—11,5			3, а
$CH_3I + Et_2S$	ROH			17	−25	3, б

[a] ДМФА — диметилформамид.

I.Б.2. Реакции S_N1 (табл. 69)

Таблица 69

Реакция	Растворитель	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta S^{\neq}$1	Литература (см. [3, е])
CH_3X (X = Cl, Br, I)	H_2O	24	−10	4
CH_3F	H_2O	21,4	−26,2	4
$CH_3OSO_2C_6H_5$	H_2O	20,9	−10,9	4
$CH_3OSO_2CH_3$	H_2O	21,2	−11,7	4
$CH_2{=}CHCH_2X$ (X = Br, I)	H_2O	21	−7	4
$C_6H_5CH_2Cl$	H_2O	20,8	−11,0	4
трет-BuCl	H_2O	23,8	14,4	3, б
трет-BuCl	ROH	26	−3	3, б
трет-BuCl	90%-ный водный диоксан или ацетон	22	−17	3, б
$C_6H_5CH(Cl)CH_3$	EtOH	25,0[а]	11,97[б]	5
$C_6H_5CH(Cl)CH_3$	80%-ный водный EtOH	20,4[а]	10,00[б]	5
$(CH_3)_3CCH_2OTs$	HOAc	31,5	−1,0	6
$(C_6H_5)_3CCH_2OTs$	HOAc	25,2	−2,5	6
Циклоалкилтозилаты $C_nH_{2n-1}OTs$				
$n = 5$	HOAc	24,1	−4,2	7
$n = 5$ (OBs)	HOAc	22,7	−6,3	7
$n = 6$	HOAc	27,3	−0,5	7
$n = 6$ (OBs)	HOAc	26,8	0,4	8
$n = 7$	HOAc	23,3	−5,7	7
Бицикло-[2,2,1]-гептил-(норборнил)тозилаты и -брозилаты				
2-*экзо* (OBs)	HOAc	23,3	7,7	10
2-*эндо* (OBs)	HOAc	26,0	−1,5	10
7 (OTs)	HOAc	35,7	−3,5	9
2-ен-7-*анти* (OTs)	HOAc	23,3	5,7	9
2,3-бензо-5-*экзо* (OBs)	HOAc	24,1	−1,2	11
2,3-бензо-5-*эндо* (OBs)	HOAc	27,8	−7,0	11
Бицикло-[2,2,2]-октил (OBs)	HOAc	24,6	1,2	12

[а] Энергия активации (по уравнению Аррениуса).
[б] lg *A* (по уравнению Аррениуса).

I.В. ПРИСОЕДИНЕНИЕ (ТАБЛ. 70)

Таблица 70

Реакция	Растворитель	*E*	lg *A*	$\Delta H^{\neq}$	$\Delta S^{\neq}$	Литература
$C_2H_4+H_2$	В газовой фазе	43,2	10,6			3в
$(CH_3)_2C{=}CH_2+HBr$	В газовой фазе	22,5	7,2			3в
Циклопентадиен (реакция Дильса — Альдера)	В газовой фазе, в неразбавленной жидкости или в EtOH			15,5	−34	3г
$2C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_4H_{10}$	В газовой фазе	2,0	11,2			13
Циклические кетоны $C_nH_{2n-2}O+$ $+NaBH_4$/*изо*-PrOH						
$n = 4$				8,1	−36,4	14
$n = 5$				9,3	−38,8	14
$n = 6$				5,1	−48,1	14

I.Г. МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ЭЛИМИНИРОВАНИЕ И РАЗЛОЖЕНИЕ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ (ТАБЛ. 71)

Таблица 71

Реакция	E	lg A	Литература
$C_2H_5X \rightarrow C_2H_4$			
$X = Cl$	56,9	13,6	15
$X = Br$	53,9	13,4	15
$X = I$	50,0	13,7	15
$(CH_3)_3CX \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2$			
$X = Cl$	45,0	13,9	15
$X = Br$	45,6	13,0	15
$CH_3N{=}NCH_3$	52,5	16,54	3, д
$C_2H_5N_3$	39,7	14,30	3, д
$(н\text{-}Pr)_2O_2$	36,5	15,36	3, д
$CH_3CO_2R \rightarrow$ олефин $+ CH_3CO_2H$			
$R = C_2H_5$	47,8	12,5	15
$R = (CH_3)_3C$	40,5	13,3	15
$R = CH_3CHC_6H_5$	43,7	12,8	15
Дициклопентадиен	35	13	15
	$\Delta H^{\ne}$	$\Delta S^{\ne}$	
$CH_3(C{=}O)O_2C(CH_3)_3$ *(drawn with an O over the C, i.e. C=O)*	39	20	17, а
$C_6H_5CH_2(C{=}O)O_2C(CH_3)_3$ *(drawn with an O over the C, i.e. C=O)*	28	2	17, а

I.Д. МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ (ИЗОМЕРИЗАЦИЯ) (ТАБЛ. 72)

Таблица 72

Реакция	Растворитель	E	lg A	$\Delta H^{\ne}$	$\Delta S^{\ne}$	Литература
Азобензолы (*цис* → → *транс*)	Метилциклогексан	23—24	12—13			13
Стильбен (*цис* → *транс*)	В газовой фазе	42,8	12,78		−1	3, д
Диметилмалеинат (*цис* → *транс*)	В газовой фазе	23,5	5,11		−36	3, д
Циклопропан → пропен	В газовой фазе	65,0	15,18		11	3, д
Аллилфениловый эфир (*о*-перегруппировка Кляйзена)	$(C_6H_5)_2O$	32			−12	19
7-Фенилциклогептатриен → 3-фенилциклогептатриен (1,5-миграция водорода)	В неразбавленной жидкости	27,6	10,8	26,9	−11,7	17, б
цис-1,2-Дивинилциклобутан → 1,5-циклооктадиен (перегруппировка Копа)	В неразбавленной жидкости			23,1	−11,7	17, б

I.Е. ОКИСЛЕНИЕ — ВОССТАНОВЛЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ [20] (ТАБЛ. 73)

Таблица 73

Реакция	$\Delta H^{\ddagger}$	$\Delta S^{\ddagger}$
$Co(L)^{2+} + Co(L)^{3+}$ (L — различные лиганды)	~13	От −26 до −38
$Fe^{2+} + FeX^{2+}$ (X = Cl_2, Br_2, SCN)	7—9	От −21 до −27
$Fe^{3+} + HO_2^-$	27	50
$Co^{3+} + HO_2^-$	18	55

I.Ж. ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Для детального изучения этого вопроса могут быть рекомендованы книги [43—46] и [47] (последние данные о кинетических изотопных эффектах).

I.Ж.1. Основные уравнения

а. Максимальные значения первичных изотопных эффектов водорода (изотопное замещение CH → CD) [25]

В соответствии с теорией Эйринга максимальный изотопный эффект определяется следующим уравнением:

$$\frac{k_H}{k_D} = \exp\frac{h\,\Delta\nu_0}{2RT},$$

где h — постоянная Планка, $\Delta\nu_0$ — разность частот валентных колебаний связей в основном состоянии. Это уравнение выполняется лишь при следующих допущениях: в изотопный эффект вносит вклад только разность нулевых энергий; при переходе от реагентов к активированному комплексу деформационные и другие типы колебаний взаимно компенсируются, а квантовые эффекты (например, туннельные) пренебрежимо малы.

Так, например:

T, °C	0	25	100	200	300	500
$(k_H/k_D)_{макс}$	8,3	6,9	4,7	3,4	2,7	2,1

При более высоких температурах и выполнении перечисленных выше условий отношение k_H/k_D приближается к $\sqrt{2}$ (для реакций, имеющих однотипные переходные состояния). Более подробные сведения см. в [48].

б. Полуэмпирическое вычисление α-вторичных изотопных эффектов дейтерия

$$\frac{k_H}{k_D} = \sum\left(\nu_H - \nu_H^{\ddagger}\right)\exp\frac{0{,}187}{T};$$

суммирование производят по деформационным и валентным колебаниям связей C—H в основном и активированном состояниях [49, 50].

в. Соотношение между изотопными эффектами трития и дейтерия

$$k_H/k_T = (k_H/k_D)^r \quad (1{,}58 \geqslant r \geqslant 1{,}33) \quad [51].$$

Более низкое значение r относится к небольшим изотопным эффектам $[(k_H/k_D) < 2]$, более высокое — к изотопным эффектам, не зависящим от температуры. В часто используемое уравнение Свена входит величина $r = 1{,}442$, вычисленная при пренебрежении туннельным эффектом.

I.Ж.2. Кинетические изотопные эффекты дейтерия (табл. 74)

Таблица 74

Реакция	T, °C	k_H/k_D	Литература
Первичные эффекты			
трет-BuOK + $C_6H_5CD_2CH_2Br \rightarrow C_6H_5CDCH_2$	30	7,9	21
$(CH_3)_2CDOH + HCrO_4^- \rightarrow (CH_3)_2CO$	25	6,7	22
$C_6H_5CDO + MnO_4^- \rightarrow C_6H_5CO_2^-$ (pH 7)	25	7,5	23
$CF_3CD(C_6H_5)OH + MnO_4^- \rightarrow$ кетон	25	16	27
$CF_3CT(C_6H_5)OH + MnO_4^- \rightarrow$ кетон	25	$k_H/k_T = 57$	27
$(CH_3)_2CTNO_2$ + коллидин → анион	32	$k_H/k_T = 155$	27
1-Метилциклогексил-2-D-ацетат → олефин	500	1,7	24
$CD_3COCD_3 + Br_2/H^+ \rightarrow BrCD_2COCD_3$	25	7,7	25
$ND_3 + h\nu$ (Hg-лампа) → $N_2 + D_2$	20	10	25
$CH_2CH_2 + D_2 \rightarrow DCH_2CH_2D$ (в газовой фазе)	560	2,5	25
Фенол-2,4,6-D_3 + I_2 (в полярном растворителе) → *n*-иодфенол	25	3,97	26
$CDCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4$ (в газовой фазе)	23	5,2	25
Вторичные эффекты			
$C_6H_5CH_2CD_2Br + EtO^-$ (E_2)	60	1,17	28
цикло-C_5H_9OTs-1-D + HOAc (S_N1)	50	1,15	30
цикло-C_5H_9OTs-2,2,5,5-D_4 + HOAc (S_N1)	50	2,06	30
$(CH_3)_2CDBr + H_2O$ (S_N1)	60	1,07	29
$(CH_3)_2CDBr + EtO^-$ (E_2)	25	1,05	31
$(CH_3)_2CDBr + EtO^-$ (S_N2)	25	1,00	31
D_3C CD_3 ⇄ (рацемизация в бензоле)	42	1,13	32

I.Ж.3. Изотопные эффекты в равновесиях, изотопные эффекты растворителей и некоторые другие изотопные эффекты (табл. 75)

Таблица 75

Системы	T, °C	Эффект	Литература
$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^-$	25	$K = 1,00 \cdot 10^{-14}$	25
$2D_2O \rightleftarrows D_3O^+ + DO^-$	25	$K = 1,54 \cdot 10^{-15}$	25
$^{15}NH_3 + ^{14}NH_4^+ \rightleftarrows ^{15}NH_4^+ + ^{14}NH_3$	25	$K = 1,031$	33
$(D_3C)_3BN(CH_3)_3 \rightleftarrows (D_3C)_3B + N(CH_3)_3$	25	$K_H/K_D = 1,25$	34
Реакции S_N2 в D_2O	25	$k_H/k_D \approx 1,2$	35
$CH_3COCH_3 + DO^-/D_2O$ (обмен)	25	$k_H/k_D = 0,77$	35
трет-BuCl + 90% D_2O/10% диоксана	25	$k_H/k_D = 1,37$	35
Специфический катализ, быстрое предварительно устанавливающееся равновесие			
HO^- (DO^-)		$k_H/k_D \approx 0,5 \div 0,7$	25, 35
H_3O^+ (D_3O^+)		$k_H/k_D \approx 0,3 \div 0,4$	25, 35
Бифенил-D_{10}, УФ-спектры (в циклогексане)		$\lambda_H = \lambda_D$; $\varepsilon_H/\varepsilon_D = 0,98$	36

1.3. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parker A. J.*, Advan. Phys. Org. Chem., **5**, 224 (1967).
2. *Wiberg K. B.*, Physical Organic Chemistry, Wiley, New York, 1964, p. 380.
3. *Frost A. A., Pearson R. G.*, Kinetics and Mechanism, 2nd ed., Wiley, New York, 1965: а) p. 148; б) p. 138; в) p. 104; г) p. 376; д) p. 110; е) *Tanida H., Tsushima T.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3397 (1970) (некоторые существенные данные по третичным хлоридам и тозилатам).
4. *Robertson R. E.*, Prog. Phis. Org. Chem., **4**, 231 (1967).
5. *Eliel E.*, in «Steric Effects in Organic Chemistry», M. S. Newman, Ed., Wiley, New York, 1956, p. 88 (есть русский перевод: Пространственные эффекты в органической химии, Издатинлит, М., 1960).
6. *Winstein S., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1113 (1952).
7. *Brown H. C., Ham G.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2735 (1956).
8. *Winstein S., Trifan D.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1147 (1952).
9. *Winstein S., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 4183 (1955).
10. *Martin J. C., Bartlett P. D.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2533 (1957).
11. *Bartlett P. D., Giddings W. P.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1240 (1960).
12. *Walborsky H. M., et al.*, J. Am. Chem Soc., **83**, 988 (1961).
13. *Pryor W. A.*, Free Radicals, McGraw-Hill, New York, 1966, p. 314.
14. *Brown H. C., Ichikawa I.*, Tetrahedron, **1**, 221 (1957).
15. *Maccoll A.*, Advan. Phys. Org. Chem., **3**, 99 (1965).
16. *Maccoll A.*, in «The Chemistry of Alkenes», S. Patai, Ed., Interscience, New York, 1964, pp. 215—220.
17. *Kosower E.*, An Introduction to Physical Organic Chemistry, Wiley, New York, 1968: а) p. 163; б) pp. 242, 245.
18. *Gegion D., Muszkat K., Fischer E.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3907 (1968). Величины lg *A* вычислены из данных, приведенных в этой статье.
19. *Rhoads S. J.*, in «Molecular Rearrangements», P. de Mayo, Ed., Interscience, New York, 1963, p. 655.
20. *Басоло Ф., Пирсон Р.*, Механизмы неорганических реакций, «Мир», М., 1971.
21. *Saunders W. H., Jr., Edison D.*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 138 (1960).
22. *Westheimer F.*, Chem. Rev., **45**, 419 (1949).
23. *Wiberg K., Steward J.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 1786 (1955).
24. *DePuy C. H., King R. W.*, Chem. Rev., **60**, 431 (1960).
25. *Wiberg K.*, Chem. Rev., **55**, 713 (1955).
26. *Grovenstein E., Kilby D.*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2972 (1957).
27. *Lewis E. S., Robinson J. K.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4337 (1968).
28. *Asperger S., Ilakovac N., Pavlovic D.*, Croat. Chem. Acta, **34**, 7 (1962).
29. *Leffek K. T., Llewellyn J., Robertson R.*, Can. J. Chem., **38**, 1505 (1960).
30. *Streitwieser A., Jr., Jagow R., Fahey R., Suzuki S.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2376 (1957).
31. *Shiner V. J., Jr*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5285 (1952).
32. *Mislow K., Graeve R., Gordon A. J., Wahl G. H., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1733 (1964).
33. *Bigeleisen J.*, Science, **147**, 463 (1965). Обзор данных по изотопным эффектам в равновесиях.
34. *Love P., Taft R. W., Jr., Wartik T.*, Tetrahedron, **5**, 116 (1959).
35. *Weston R. E., Jr.*, Ann. Rev. Nucl. Sci., **11**, 439 (1961).
36. *Leffek K. T.*, Can. J. Chem., **45**, 2115 (1967).
37. *Hulett J. R.*, Quart. Rev., **18**, 227 (1964).
38. *Whalley E.*, Advan. Phys. Org. Chem., **2**, 93 (1964).
39. *Le Noble W. J.*, J. Chem. Educ., **44**, 729 (1967).
40. *Le Noble W. J.*, Prog. Phys. Org. Chem., **5**, 207 (1967).
41. *Calvert J. G., Pitts J. N., Jr.*, Photochemistry, Wiley, New York, 1966, p. 626.
42. *Leffler J., Grunwald E.*, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, New York, 1963, p. 59.
43. *Goldstein M. J.*, Kinetic Isotope Effects and Organic Reactions Mechanisms, Science, **154**, 1616 (1966).
44. *Weston R. E., Jr.*, Transition-State Models and Hydrogen-Isotope Effects, Science, **158**, 332 (1967).
45. *Халеви Е. А.*, Вторичные изотопные эффекты, в сб. «Современные проблемы физической органической химии», «Мир», М., 1967, стр. 95.
46. *Saunders W. H.*, Kinetic Isotope Effects, in «Servey of Progress in Chemistry», Vol. 3, Academic Press, 1966.
47. Isotope Effects in Chemical Reactions, Collins C. J., Bowman N. S., Eds., Van Nostrand Reinold, New York, 1971.
48. *More R. A., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 9 (1971).
49. *Streitwieser A., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2376 (1957).
50. *Streitwieser A.*, Ann. N. Y. Acad. Sci., **84**, 580 (1960).
51. *Lewis E. S., Robinson J. K.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4337 (1968).

II. ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ СВОБОДНЫМИ ЭНЕРГИЯМИ

II.А. ВВЕДЕНИЕ [1, 5, 6]

Принцип линейности свободных энергий основан на линейной корреляции логарифма константы скорости (или константы равновесия) одной реакции с соответствующими константами других реакций, отличающихся от первой однотипными изменениями структуры реагентов или условиями проведения. Как показано в обзоре [6], такие корреляции позволяют описывать изменения реакционной среды (уравнение Уинстейна — Грюнвальда; см. табл. 9), изменения в структуре субстрата (уравнения Гаммета и Тафта) или изменения в структуре реагента (уравнение катализа Бренстеда, уравнения Свена — Скотта и Эдвардса).

Указанные корреляционные зависимости обычно представляют следующим образом:

$$\lg k_A = m \lg k_B + C,$$

где k — константа скорости или равновесия реакции, m — это $\operatorname{tg} \alpha$ (α — угол наклона), C — отрезок, отсекаемый на одной из осей координат прямолинейным графиком зависимости. Очевидно, такие корреляционные уравнения могут быть записаны через изменения стандартных свободных энергий (для состояний равновесия) или свободных энергий активации (для реакций).

Одними из самых ранних формулировок принципа линейности свободных энергий, по существу, являются уравнения катализа Бренстеда:

$$\lg k_a = \alpha \lg K_a + \lg G_a \quad \text{(кислотный катализ)},$$

$$\lg k_b = \beta \lg K_b + \lg G_b \quad \text{(основный катализ)},$$

где k_a и k_b представляют собой каталитические константы скорости реакций, катализируемых по механизму общего кислотного и основного катализа соответственно; K_a и K_b — константы ионизации соответствующих кислот и оснований. Коэффициенты α и β уравнения Бренстеда почти всегда меньше 1,0 и так же, как G_a и G_b, характерны для данной реакционной серии или определенных условий реакции. Эти уравнения выполняются только в случае кислот и оснований сходного строения (например, в серии алифатических карбоновых кислот).

Величина α характеризует положение переходного состояния на координате реакции (в реакциях с переносом протона) и обычно находится в пределах от 0 до 1. Возможные отклонения (величина α отрицательна или больше 1) связаны обычно с некоторыми новыми эффектами, проявляющимися на стадии переходного состояния и отсутствующими в стандартной реакции с переносом протона [29].

II.Б. УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА

Применение принципа линейности свободных энергий в форме уравнения Гаммета позволяет исследовать поведение молекул, содержащих произвольно выбранный реакционный центр X и фрагмент, не подвергающийся превращениям в ходе реакции, но отдельные структурные элементы которого оказывают влияние на скорость или равновесие реакции с участием X. Так, например, изменения природы заместителей в ароматическом ядре или в алифатической цепи могут линейно коррелировать с изменениями константы скорости или равновесия реакции с участием данного реакционного центра.

Хорошо известна и наиболее широко изучена формулировка принципа линейности свободных энергий в виде уравнения Гаммета

$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma\rho,$$

где k — константа скорости (или равновесия) реакции замещенного соединения, k_0 — соответствующие параметры для незамещенного (или стандартного) соединения, σ — константа заместителя, ρ — константа, характерная для данной реакции и являющаяся мерой чувствительности этой реакции к изменениям в заместителе. Приведенное уравнение было первоначально получено для ионизации замещенных бензойных кислот в воде при 25 °C, где $\rho = 1$ и k_0 — константа равновесия для незамещенной кислоты. σ-Константы, вычисленные для *мета*- и *пара*-заместителей из данных по константам ионизации соответствующих кислот, определяют меру общего электронного влияния (включающего полярные, индуктивные эффекты и эффекты поля) при *отсутствии* эффектов сопряжения; кроме того, вследствие аномальных (главным образом пространственных) влияний эти константы не могут быть использованы для заместителей, находящихся в *орто*-положении к реакционному центру. Некоторые сведения об эффектах *орто*-заместителей получены в работе [25] и других работах этой серии. В табл. 76 представлены σ-константы некоторых заместителей [1—3].

II.Б.1. Обычные гамметовские σ-константы заместителей

Таблица 76

Заместитель	$\sigma_{мета}$	Предел погрешности	$\sigma_{пара}$	Предел погрешности
H	0		0	
CH_3	−0,069	0,02	−0,170	0,02
CH_2CH_3	−0,07	0,1	−0,151	0,02
$CH_2CH_2CH_3$	−0,05		−0,151	0,02
$CH(CH_3)_2$	−0,10	0,03	−0,197	0,02
$CH_2CH(CH_3)_2$			−0,12	
$C(CH_3)_3$	−0,10	0,03	−0,197	0,02
$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$			−0,23	
$C(CH_3)_2CH_2CH_3$			−0,12	
C_6H_5	0,06	0,05	−0,01	0,05
C_6F_5	−0,12		−0,03	
$CH=CHC_6H_5$	0,14			
$CH=CHNO_2$	0,31	0,03	0,26	0,03
$CH_2C_6H_5$	0,34		0,46	
CN	0,56	0,05	0,660	0,02
CH_2CN			0,01	
CHO	0,36		0,22	
$COCH_3$	0,376	0,02	0,502	0,02
$COCF_3$	0,65			
$CONH_2$	0,28		0,36	
CO_2H	0,37	0,1	0,45	0,1
CO_2^-	−0,1	0,1	0,0	0,1
CO_2CH_3	0,32		0,39	
$CO_2CH_2CH_3$	0,37	0,1	0,45	0,1
CF_3	0,43	0,1	0,54	0,1
CH_2Cl			0,18	

Продолжение

Заместитель	$\sigma_{мета}$	Предел погрешности	$\sigma_{пара}$	Предел погрешности
$CH_2Si(CH_3)_3$	−0,19		−0,22	
N_2^+	1,76	0,2	1,91	0,2
NH_2	−0,16	0,1	−0,66	0,1
$NHCH_3$	−0,30		−0,84	0,1
$NHCH_2CH_3$	−0,24		−0,61	
$N(CH_3)_2$	−0,05		−0,83	0,1
N^+H_3	1,13		1,70	
$N^+H_2CH_3$	0,96			
$N^+(CH_3)_3$	0,88	>0,2	0,82	>0,2
$NHCOCH_3$	0,21	0,1	0,00	0,1
$NHNH_2$	−0,02		−0,55	
$NHOH$	−0,04		−0,34	
$N{=}NC_6H_5$			0,64	
NO			0,12	
NO_2	0,710	0,02	0,778	0,02
O^-	−0,71		−0,52	
OH	0,121	0,02	−0,37	0,04
OCH_3	0,115	0,02	−0,268	0,02
OCH_2CH_3	0,1	0,1	−0,24	0,1
$OCH_2C_6H_5$			−0,42	
OC_6H_5	0,252	0,02	−0,320	0,02
$OCOCH_3$	0,39	0,1	0,31	0,1
OCF_3	0,40		0,35	
F	0,337	0,02	0,062	0,02
Cl	0,373	0,02	0,227	0,02
Br	0,391	0,02	0,232	0,02
I	0,352	0,02	0,18	0,1
IO_2	0,70	0,1	0,76	0,1
AsO_3H^-			−0,02	>0,1
$B(OH)_2$	0,01		0,45	
$Ge(CH_3)_3$			0,0	0,1
$Ge(CH_2CH_3)_3$			0,0	0,1
PO_3H^-	0,2	>0,1	0,26	>0,1
SH	0,25	0,1	0,15	0,1
SCH_3	0,15	0,1	0,00	0,1
$S^+(CH_3)_2$	1,0	>0,1	0,9	>0,1
SCN			0,52	0,1
$SCOCH_3$	0,39	0,1	0,44	0,1
$SOCH_3$	0,52	0,1	0,49	0,1
SCF_3	0,40		0,50	
SO_2CH_3	0,56		0,68	
SO_2CF_3	0,79		0,93	
SO_2NH_2	0,55	0,1	0,62	0,1
SO_3^-	0,05	>0,1	0,09	>0,1
$SeCH_3$	0,1	0,1	0,0	0,1
$Si(CH_3)_3$	−0,04	0,1	−0,07	0,1
$Si(CH_2CH_3)_3$			0,0	0,1
$Sn(CH_3)_3$			0,0	0,1
$Sn(CH_2CH_3)_3$			0,0	0,1

II.Б.2. Величины ρ некоторых реакций

В табл. 77 приведены лишь некоторые из сотен известных значений ρ [4—6]. Из этих примеров следует, что результаты, полученные для одной реакции, весьма рискованно привлекать для исследования другой реакции. При положительном значении ρ константа скорости или равновесия реакции возрастает с увеличением ρ, что свидетельствует об ускорении реакции при уменьшении электронной плотности на реакционном центре; реакции, характеризующиеся отрицательными значениями ρ, обнаруживают противоположные закономерности. Реакции, для которых ρ = 0, вообще не подвержены влиянию заместителей. Существует много примеров нелинейных зависимостей Гаммета; отклонения от обычного уравнения Гаммета связаны главным образом с изменением механизма реакции в пределах одной реакционной серии, например с изменением скорость-определяющей стадии реакции или структуры переходного состояния [4, 6, 26].

Следует отметить, что обсуждаемые здесь значения ρ вычислены для ионных реакций. Соответствующие сведения о радикальных реакциях весьма немногочисленны. Известны уравнения, в которые входят обычные σ-константы и поправочный коэффициент, учитывающий резонансные эффекты [21].

Таблица 77

Реакция	Растворитель	Температура, °C	ρ
Равновесия			
Стандартная реакция			
$ArCO_2H + H_2O \rightleftarrows ArCO_2^- + H_3O^+$	H_2O	25	1,000
Ионизация других кислот			
2-Метилбензойные кислоты	H_2O	25	1,430
2-Нитробензойные кислоты	H_2O	25	0,905
2-Оксибензойные кислоты	H_2O	25	1,103
2-Хлорбензойные кислоты	H_2O	25	0,855
$ArCH_2CO_2H$	H_2O	25	0,489
$ArCH{=}CHCO_2H$	H_2O	25	0,165
$ArCH_2CH_2CO_2H$	H_2O	25	0,212
$ArOH$	H_2O	25	2,113
$ArSH$	48%-ный EtOH	20—22	2,236
$ArNH_3^+$	H_2O	25	2,767
$ArCH_2NH_3^+$	H_2O	25	0,723
Другие равновесия			
$ArNH_2 + HCO_2H \rightleftarrows HCONHAr + H_2O$	67%-ный C_5H_5N	100	−1,429
$ArCHO + HCN \rightleftarrows ArCHOHCN$	95%-ный EtOH	20	−1,492
$Ar_3CCl \rightleftarrows Ar_3C^+ + Cl^-$	SO_2	0	−3,974
Реакции			
$ArCO_2H + CH_3OH + H^+ \rightarrow ArCO_2CH_3 + H_3O^+$	CH_3OH	25	−0,229
$ArCO_2H + C_6H_{11}OH + H^+ \rightarrow ArCO_2C_6H_{11} + H_3O^+$	Циклогексанол	55	0,555
$ArCO_2C_2H_5 + OH^- \rightarrow ArCO_2^- + C_2H_5OH$	60%-ный $(CH_3)_2CO$	25	2,265

Продолжение

Реакция	Растворитель	Температура, °C	ρ
$ArCO_2C_2H_5 + H_3O^+ \rightarrow ArCO_2H + C_2H_5OH_2^+$	60%-ный $(CH_3)_2CO$	25	2,146
$ArCOCl + H_2O \rightarrow ArCO_2H + HCl$	50%-ный $(CH_3)_2CO$	0	0,797
$ArCOCl + CH_3OH \rightarrow ArCO_2CH_3 + HCl$	CH_3OH	0	1,469
$ArCONH_2 + OH^- \rightarrow ArCO_2^- + NH_3$	H_2O	100	1,068
$ArCONH_2 + H_3O^+ \rightarrow ArCO_2H + NH_4^+$	H_2O	100	0,119
$(ArCO)_2O + H_2O \rightarrow ArCO_2H$	75%-ный диоксан	58	1,568
$ArO^- + C_2H_5I \rightarrow ArOC_2H_5 + I^-$	EtOH	42,5	−0,994
$ArO^- + (CH_2)_2O \rightarrow ArOCH_2CH_2OH$	98%-ный EtOH	70,4	−0,947
$ArCH_2Cl + OH^-(0{,}0506н.) \rightarrow ArCH_2OH + Cl^-$	H_2O	30	−0,333
$ArCH_2Cl + H_2O \rightarrow ArCH_2OH + HCl$	50%-ный $(CH_3)_2CO$	30,4	−1,816
$ArCH_2Cl + I^- \rightarrow ArCH_2I + Cl^-$	$(CH_3)_2CO$	20	0,786
$Ar_2CHCHCl_2 + NaOH \rightarrow Ar_2C{=}CHCl$	92,5%-ный EtOH	20,1	2,456
цис-$ArN{=}NC_6H_5 \rightarrow$ *транс*-$ArN{=}NC_6H_5$	C_6H_6	25	−0,610
$ArNO_2 + H_2 + Rh \rightarrow ArNH_2$	75%-ный EtOH	22	0,247
$2ArCHO \rightarrow ArCH_2OH + ArCO_2H$	50%-ный CH_3OH	40	3,633
$(ArCO_2)_2 \rightarrow 2ArCO_2^\bullet$	$CH_3COC_6H_5$	80	−0,201
$ArCH_3$ + N-бромсукцинимид $\rightarrow ArCH_2Br$	CCl_4	80	−1,806
$ArCH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} ArCH_2Br$	CCl_4	80	−1,369
$ArH + C_6H_5^\bullet \rightarrow ArC_6H_5$	ArH	80	0,675
$ArH + NO_2^+ \rightarrow ArNO_2$	$(CH_3CO)_2O$	18	−5,926

II.В. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ ГАММЕТА И УРАВНЕНИЕ ТАФТА

В ряде случаев обычные σ-константы Гаммета плохо коррелируют с константами скорости или равновесия реакций. Обычно это имеет место, когда заместитель способен к прямому полярному сопряжению (резонансу) с реакционным центром (в особенности в *пара*-положении), когда система имеет небензоидное строение (например, для алифатических систем) или когда заместители оказывают пространственное влияние друг на друга или на реакционный центр. В частности, уравнение Окамото — Брауна [$\lg(k/k_0) = \rho\sigma^+$] используется для описания реакций, в ходе которых в положении, способном вступать в прямое полярное сопряжение с заместителем, возникает положительный заряд; в качестве стандартной реакции для вычисления констант заместителей по этому уравнению был выбран сольволиз кумилхлоридов [$XC_6H_4C(Cl)(CH_3)_2$] при 25 °С в 90%-ном водном ацетоне. Первые значения σ^+-констант были получены с использованием величины ρ, вычисленной из нескольких обычных σ-констант *мета*-заместителей (резонансные взаимодействия с *мета*-положением вряд ли возможны). Существует несколько шкал констант заместителей; наиболее важные из них приведены в табл. 78.

II.В.1. σ-Константы в различных шкалах

Таблица 78

Обозначение константы	Определение
σ	Обычные константы заместителей Гаммета (см. разд. II. Б)
σ^n	«Нормальные» константы ван Беккума, Веркаде и Вепстера [19] для реакционных серий, в которых эти константы обнаруживают очень хорошие корреляции и где прямое полярное сопряжение с реакционным центром практически исключено. (Сравнение с σ^0 см. ниже)
σ^0	Получены из реакций соединений, в которых ароматическое ядро изолировано от реакционного центра (как, например, в фенилуксусных кислотах) или заместитель находится только в *мета*-положении. По мнению Тафта [20], эти константы должны лучше коррелировать с параметрами реакций, свободных от прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром, чем константы σ^n
σ^+	Заместитель участвует в прямом полярном сопряжении с электроноакцепторным переходным состоянием [13] (см. выше)
σ^-	Заместитель участвует в прямом полярном сопряжении с электронодонорным переходным состоянием [14] (например, при диссоциации фенолов)
σ'	Эти величины получены для заместителей в положении 4 бицикло-[2, 2, 2]-октан-1-карбоновых кислот и их этиловых эфиров [$\sigma' = (1/1{,}464) \lg (K/K_0)$], где K_0 — константа ионизации незамещенной кислоты в 50%-ном этаноле при 25 °С, знаменатель (1,464) — величина ρ для ионизации бензойных кислот в тех же условиях — обеспечивает возможность сравнения σ- и σ'-констант
σ''	Эти величины получены для *транс*-4-замещенных циклогексанкарбоновых кислот и их эфиров
F, R	Свен и Лаптон [9] постулировали возможность разделения эффекта поля (F) и резонансного эффекта (R), предположив, что любая σ-константа представляет собой линейную комбинацию этих двух факторов: $\sigma = fF + rR$. Величины f и r характерны для данного типа реакций, например $\sigma_n^+ = 0{,}51F + 1{,}00R$

II.В.2. Уравнение Тафта

Тафт [15] показал, что в тех случаях, когда существует прямое пространственное взаимодействие заместителя с реакционным центром, возможно разделение полярного (или индуктивного) и пространственного эффектов. При использовании гидролиза *орто*-замещенных эфиров бензойной кислоты в качестве стандартной реакции было получено уравнение

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho^* \sigma^* - SE_s$$

в предположении, что относительная величина $\Delta G^{\neq}$ представляет собой сумму вкладов различных независимых факторов; σ^* — индуктивная константа заместителя, ρ^* — мера чувствительности реакции к индуктивным эффектам, E_s — стерическая константа заместителя, S — мера чувствительности реакции к стерическим эффектам. Так как пространственные эффекты в катализируемых кислотами и основаниями реакциях гидролиза эфиров, по-видимому, приблизительно одинаковы, а индуктивные эффекты при кислотном катализе, как правило, невелики

Группа	$\sigma_п^n$	$\sigma_м^n$	$\sigma_п^{+}$ [а]	$\sigma_м^{+}$	$\sigma_п^{-}$	$\sigma_п^{0}$
CH_3	−0,129	−0,069	−0,256	−0,065		−0,15
CH_2CH_3	−0,117	−0,072	−0,218	−0,064		
$CH_2CH_2CH_3$						
$CH(CH_3)_2$	−0,098	−0,068	−0,275	−0,060		
$C(CH_3)_3$	−0,136	−0,067	−0,275	−0,059		
C_6H_5			−0,085	0,109		
$CH_2C_6H_5$						
$C{\equiv}N$	0,674	0,613	0,674	0,562	0,89	0,69
CHO					1,13	
$COCH_3$	0,502	0,376	0,567		0,85	0,46
$CONH_2$					0,62	
CO_2H	0,406	0,348	0,472	0,322	0,728	
CO_2^-	0,120	0,069	0,109	−0,028		
CO_2CH_3	0,463	0,321	(0,489)	0,368	0,68	0,46
$CO_2CH_2CH_3$			0,472	0,366	0,68	
CF_3	0,532	0,467	0,582	0,520		
CH_2Cl			(−0,01)	−0,14		
$CH_2Si(CH_3)_3$			−0,234			
N_2^+			1,797		3,2	
NH_2	−0,172	−0,038	−1,111	−0,016		−0,38
$N(CH_3)_2$	−0,172	−0,049	(−1,7)			−0,44
NH_3^+						
$N(CH_3)_3^+$	0,800	0,855	0,636	0,359		
$NHCOCH_3$			−0,249			
NO_2	0,778	0,710	0,740	0,674	1,25	0,82
O^-					−0,81	
OH	−0,178	−0,095	−0,853			
OCH_3	−0,111	−0,076	−0,648	0,047	−0,2	−0,12
OCH_2CH_3			−0,577			
OC_6H_5			−0,899			
$OCOCH_3$			0,178			
F	0,056	0,337	−0,247	0,352	0,02	0,17
Cl	0,238	0,373	0,035	0,399		0,27
Br	0,265	0,391	0,025	0,405	0,26	0,26
I	0,299	0,352	−0,034	0,359		0,27
IO_2			0,716			
PO_3H^-			0,288			
SH			0,019			
SCH_3	0,220	0,225	−0,164	0,158		
$S(CH_3)_2^+$	1,199	1,032	0,660			
$SCOCH_3$			0,431			
$SOCH_3$			0,386			
SO_2CH_3	0,686	0,678	0,747		1,05	
SO_2NH_2			0,608			
SO_3^-			0,121			
$SeCH_3$			−0,109			
$Si(CH_3)_3$	0,011	−0,0[illegible]3	0,093			

[а] За исключением величин, приведенных в скобках, эти данные взяты из работы [9] и получены

[б] Для алифатических субстратов.

[в] Для орто-замещенных бензоатов.

[г] В водном растворе.

Таблица 79

$\sigma^0_м$	σ^*	σ_I	F	R	E_S	Группа
−0,07	0,00	−0,05	−0,052	−0,141	0,000	CH_3
	−0,10	−0,05	−0,065	−0,114	−0,07 [б]	CH_2CH_3
	−0,115				−0,36 [б]	$CH_2CH_2CH_3$
	−0,19	−0,07			−0,47 [б]	$CH(CH_3)_2$
	−0,30		−0,104	−0,138	−1,54 [б]	$C(CH_3)_3$
	0,60	0,10	0,139	−0,088	−0,90 [в]	C_6H_5
	0,215				−0,38 [б]	$CH_2C_6H_5$
0,62		0,56	0,847	0,184		C≡N
		0,31 [г]				CHO
0,34	1,65	0,28 [г]	0,534	0,202		$COCH_3$
		0,21				$CONH_2$
0,36			0,552	0,140		CO_2H
		0,05	−0,221	0,124		CO_2^-
0,36	2,00	0,30				CO_2CH_3
		0,30 [г]	0,552	0,140		$CO_2CH_2CH_3$
0,42		0,42	0,631	0,186	−1,16 [б]	CF_3
	1,05	0,17				CH_2Cl
			−0,229	−0,081		$CH_2Si(CH_3)_3$
			2,760	0,360		N_2^+
−0,14		0,10	0,037	−0,681		NH_2
−0,15		0,10 [г]				$N(CH_3)_2$
		0,60 [г]				NH_3^+
		0,92 [г]	1,460	0,000		$N(CH_3)_3^+$
		0,28 [г]	0,470	−0,274		$NHCOCH_3$
0,70		0,63	1,109	0,155	−0,71 [б]	NO_2
		0,12 [г]				O^-
		0,25	0,487	−0,643		OH
0,13		0,26	0,413	−0,500	0,97 [б]	OCH_3
			0,363	−0,444	0,86 [б]	OCH_2CH_3
		0,38	0,747	−0,740		OC_6H_5
		0,39 [г]		0,679	−0,071 [б]	$OCOCH_3$
0,35		0,52	0,708	−0,336	0,49 [б]	F
0,35		0,47	0,690	−0,161	0,18 [б]	Cl
0,38		0,45	0,727	−0,176	0,01 [б]	Br
		0,40	0,672	−0,197	−0,20 [б]	I
			1,008	0,144		IO_2
			0,288	0,098		PO_3H^-
		0,23	0,464	−0,111		SH
0,13		0,19	0,332	−0,186		SCH_3
			1,687	−0,042		$S(CH_3)_2^+$
			0,602	0,102		$SCOCH_3$
		0,56 [г]	0,860	0,007		$SOCH_3$
0,66		0,62	0,900	0,215		SO_2CH_3
			0,679	0,188		SO_2NH_2
			0,057	0,038		SO_3^-
			0,221	−0,124		$SeCH_3$
		−0,11	−0,047	−0,044		$Si(CH_3)_3$

в результате обработки по методу наименьших квадратов.

$(\rho_A^* \approx 0)$, то, используя константы $\rho_B^* = 2{,}48$ из обычного уравнения Гаммета (только для *мета-* и *пара*-замещенных), можно получить ряд значений σ^*, близких соответствующим значениям обычных σ-констант Гаммета. В соответствии с определением $\sigma^* = (1/2{,}48)[\lg(k/k_0)_{основание} - \lg(k/k_0)_{кислота}]$. Для реакций, катализируемых кислотами, $SE_s = \lg(k/k_0)$; принимая для стандартной реакции $S = 1$, можно определить значения E_s. Величины σ^* и E_s применимы и к реакциям алифатических соединений при использовании в качестве стандарта CH_3CO_2R.

Наличие очень хорошей корреляции между величинами σ^* и σ' приводит к шкале значений σ_I, представляющих собой индуктивные константы заместителей, свободные от прямого полярного сопряжения:

$$\sigma_I = 0{,}45\sigma^* \approx \sigma'.$$

Найдено, что величины химических сдвигов в спектрах ЯМР *мета*-замещенных фторбензолов коррелируют с величинами σ_I лучше, чем с соответствующими σ-константами [27].

II.В.3. Значения различных параметров заместителей

В табл. 79 представлены обширные литературные данные, охватывающие наиболее важные константы большого количества заместителей (существенная часть этих данных взята из работ [6—12]). В тех случаях, когда были замечены некоторые расхождения в значениях констант, в таблице помещены данные из наиболее поздних работ. Величины приведены лишь в тех случаях, если данные по крайней мере двух последних работ согласуются между собой.

II.Г. ПАРАМЕТРЫ НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ [23]

II.Г.1. Уравнение Свена — Скотта

Корреляция реакционной способности ряда нуклеофилов может быть осуществлена с помощью уравнения Свена — Скотта [16, 17]:

$$\lg(k/k_0) = sn,$$

где $s = 1{,}00$ для реакций метилбромида в любом данном растворителе, $n = 0{,}00$ для стандартного нуклеофила — воды. Значения n ряда нуклеофилов представлены в табл. 80 [6, 7, 23, 24]. Хорошие корреляции

Таблица 80

Реагент	n	Реагент	n
ClO_3^-, ClO_4^-	< 0	C_5H_5N	3,6
BrO_3^-, IO_4^-	< 0	HCO_3^-	3,8
H_2O	0,00	HPO_4^{2-}	3,8
n-$CH_3C_6H_4SO_3^-$	< 1,0	N_3^-	4,00
NO_3^-	1,03	$(NH_2)_2CS$	4,1
Пикрат-анион	1,9	HO^-	4,2
F^-	2,0	SCN^-	4,4
$ClCH_2CO_2^-$	2,2	$C_6H_5NH_2$	4,5
$HOCH_2CO_2^-$	2,5	I^-	5,0
SO_4^{2-}	2,5	HS^-	5,1
$CH_3CO_2^-$	2,7	SO_3^{2-}	5,1
Cl^-	2,7	CN^-	5,1
HCO_2^-	2,75	$S_2O_3^{2-}$	5,35
$C_6H_5O^-$	3,5	$HPSO_3^{2-}$	6,6
Br^-	3,5		

наблюдаются для тех реакций, достаточно точной моделью которых является нуклеофильное замещение метилбромида. Сравнительно недавно получены новые шкалы нуклеофильности растворителей [28], которые могут быть использованы в корреляционных зависимостях, аналогичных уравнению Свена — Скотта.

II.Г.2. Уравнение Эдвардса [18, 22]

Уравнение Эдвардса является более общей зависимостью, описывающей реакционную способность нуклеофилов с помощью стандартного электродного потенциала E^0 реагента в реакции

$$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e^-$$

и величины pK_a сопряженной кислоты нуклеофильного реагента в воде:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \alpha E_n + \beta H,$$

где $E_n = E^0 + 2{,}60$; $H = pK_a + 1{,}74$; α и β — константы, характеризующие данную реакцию. Видоизмененный вариант этого уравнения

Таблица 81

Группа	E_n	H	P	R
$(NH_2)_2CS$	2,18	0,08		
CN^-	2,79	10,88	0,373	8,66
CNS^-	1,83	(1,00)		
$ClCH_2CO_2^-$	0,79	4,54		
$C_2H_5SO_2S^-$	2,06	(−5,00)		
$H_2N(CH_2)_2NH_2$		11,7	0,696	−18,22
$HOCH_2CH_2S^-$	(2,9)	11,3		
$(CH_3)_2NOH$		6,9	0,647	16,3
C_5H_5N	1,20	7,04		
$C_6H_5O^-$	1,46	11,74		
$C_6H_5S^-$	(2,9)	8,1		
$C_6H_5NH_2$	1,78	6,3	0,921	30,6
$(C_2H_5)_3N$		12,46	0,955	33,1
$C_6H_5N(CH_3)_2$		6,95	1,046	40,8
S^{2-}	3,08	14,66	0,611	15,0
HS^-	2,60	8,70		
ClO_4^-	< 0	(−9,0)	−0,046	3,3
F^-	−0,27	4,9	−0,150	2,6
Cl^-	1,24	(−3,00)	0,389	9,0
Br^-	1,51	(−6,0)	0,539	12,7
I^-	2,06	(−9,0)	0,718	19,2
HO^-	1,65	17,48	0,143	5,1
H_2O	0,0	0,0	0,0	3,87
NH_3	1,36	11,22	0,184	5,61
NH_2OH		7,7	0,292	7,19
NO_2^-	1,73	5,1		
NO_3^-	0,29	(0,40)	0,0	3,67
NH_2NH_2		9,8	0,381	8,82
N_3^-	1,58	6,46	0,524	12,27
SO_3^{2-}	2,57	9,0		
SO_4^{2-}	0,59	3,74	0,0035	3,70
$S_2O_3^{2-}$	2,52	3,60		
CO_3^{2-}	1,1	12,1	0,043	4,05
$CH_3CO_2^-$	0,95	6,46		

учитывает поляризуемость реагента:

$$\lg \frac{k}{k_0} = aP + bH,$$

где P — фактор поляризуемости, определяемый как $P = \lg(R/R_{H_2O})$; R — молярная рефракция.

Оба варианта уравнения связаны следующими соотношениями:

$$a = 3{,}60\alpha;$$
$$b = \beta + 0{,}62\alpha;$$
$$E_n = 3{,}60P + 0{,}062H.$$

В табл. 81 представлены значения констант в уравнении Эдвардса; константы взяты из работ [6, 23]; в скобках даны значения, достоверность которых вызывает сомнение.

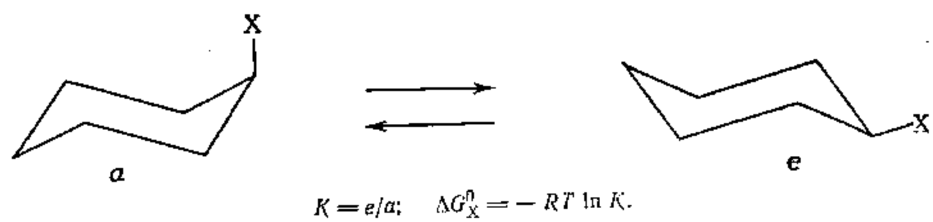
II. Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаммет Л.*, Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций, «Мир», М., 1972.
2. *McDaniel D. H., Brown H. C.*, J. Org. Chem., **23**, 420 (1958).
3. а) *Perlin G. B., Perrin D. D.*, Quart. Rev., **1966**, 75; б) *Clark J., Perrin D. D.*, Quart. Rev., **1964**, 295.
4. *Leffler J. E., Grunwald E.*, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, New York, 1963.
5. *Jaffé H. H.*, Chem. Rev., **53**, 191 (1953).
6. *Wells P. R.*, Chem. Rev., **63**, 171 (1963); Linear Free Energy Relationships, Academic Press, New York, 1968.
7. *Gilliom R. D.*, Introduction to Physical Organic Chemistry, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1970.
8. *Kosower E. M.*, Physical Organic Chemistry, Wiley, New York, 1968.
9. *Swain C. G., Lupton E. C., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 4328 (1968).
10. *Shorter J.*, Chem. Brit., **5**, 269 (1969).
11. *Ehrenson S.*, Progr. Phys. Org. Chem., **2**, 195 (1964).
12. *Риче К. Д., Сэджер У. Ф.*, Исследование уравнений, связывающих строение и реакционную способность органических соединений, в сб. «Современные проблемы физической органической химии», «Мир», М., 1967, стр. 498.
13. *Brown H. C., Okamoto Y.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4979 (1958).
14. *Hammett L. P.*, Trans. Faraday Soc., **34**, 156 (1938).
15. *Taft R. W., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3120 (1952); **75**, 4231 (1953).
16. *Swain C. G., Scott C. B.*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 141 (1953).
17. *Swain C. G., Mosely R. B., Brown D. E.*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3731 (1955).
18. *Edwards J. O.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1541 (1941).
19. *Van Bekkum H., Verkade P. E., Wepster B. M.*, Rec. Trav. Chim., **78**, 815 (1959).
20. *Taft R. W., Jr.*, J. Phys. Chem., **64**, 1805 (1960).
21. *Yamamoto T., Otsu T.*, Chem. and Ind., **19**, 787 (1967).
22. *Edwards J. O.*, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1540 (1954); **78**, 1819 (1956).
23. *Ibne-Rasa K. M.*, J. Chem. Educ., **44**, 89 (1967). Краткий обзор.
24. *Hine J.*, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1962.
25. *Charton M.*, J. Org. Chem., **34**, 278 (1969); J. Am. Chem. Soc., **91**, 615, 619, 624, 6649 (1969).
26. *Schneck J. O.*, J. Chem. Educ., **48**, 103 (1971). Краткий обзор.
27. *Taft R. W., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 709 (1963).
28. *Peterson P. E., Waller F. J.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 991 (1972); *Bentley T. W., Schadt F. L., Schleyer P. v. R.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 993 (1972).
29. *Bordwell F., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4002 (1969).

III. ВЕЛИЧИНЫ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ

«Конформационная свободная энергия» заместителя в молекуле (величина A) определяется как разность энергий данной конформации и конформации с наиболее низкой энергией. Наиболее употребительны величины A для аксиально-экваториального равновесия в циклогекса-

нах, где конформационная свободная энергия заместителя X определяется из следующего равновесия:



$$K = e/a; \quad \Delta G^0_X = -RT \ln K.$$

Величины энергий выражаются как $-\Delta G^0$; так как $-\Delta G^0$ определяются главным образом через концентрации, а не через активности, их значения зависят от растворителя. Обсуждение влияния растворителя на конформационное равновесие см. в статье [1]. Величины $-\Delta G^0$, как

Таблица 82

Группа	$-\Delta G^0$, ккал/моль	K	Группа	$-\Delta G^0$, ккал/моль	K
F	0,15	1,31	$OCOCH_3$	0,60	2,90
Cl	0,43	2,15	OTs	0,50	2,43
Br	0,38	1,96	$OSiMe_3$	0,89 [ж]	4,86
I	0,43	2,15	OSO_2CH_3	0,97 [з]	5,06
CH_3	1,70 [а]	20,5	NH_2	1,20, 1,60	8,43, 17,2
CF_3	2,1	41,8	$NHCH_3$	1,0 [а]	5,92
C_2H_5	1,75	22,4	$N(CH_3)_2$	2,1 [г]	41,8
$CH(CH_3)_2$	2,15	45,7	NH_3^+	1,9 [г]	29,3
$C(CH_3)_3$	> 5	> 7240	$NH(CH_3)_2^+$	2,4 [г]	71,1
$CH_2C(CH_3)_3$	2,0	35,1	$NHSiMe_3$	1,21 [ж]	8,59
цикло-C_6H_{11}	2,15 [а]	45,7	NO_2	1,10	7,08
C_6H_5(фенил)	3,0	209	—NC	0,21 [б, в]	1,74
$CH{=}CH_2$	1,35 [а]	11,0	NCO	0,51 [б, в]	3,78
$C{\equiv}CH$	0,18 [а] (0,41) [б, в]	1,38	NCS	0,28 [б, в]	2,07
CN	0,17	1,35	$NCNC_6H_{11}$	1,00 [в, и]	13,3
CO_2H	1,35	11,0	SH	0,9	4,96
CO_2^-	1,92	30,3	S^-	1,3 [а]	10,1
CO_2CH_3	1,27	9,55	SCH_3	0,7 [а]	3,47
$CO_2C_2H_5$	1,20	8,43	SC_6H_5	0,8 [а]	4,14
$COCH_3$	1,17 [г]	8,02	SOC_6H_5	1,9 (0 °C) [г]	29,3
COCl	1,25	17,8	$SO_2C_6H_5$	2,5 [а]	85,1
OH [д]	0,52 [е], 0,87	2,52, 470	HgBr	0 (95 °C) [а]	1,0
OCH_3	0,60	2,90	HgCl	0,3 [г]	1,71
OCD_3	0,56	2,71			

[а] Измерено в апротонном растворителе.
[б] Определено в смеси 90% CS_2—10% тетраметилсилана при −80 °C.
[в] См. [7].
[г] Измерено в протонном растворителе.
[д] Дополнительные данные о поведении OH-группы в различных растворителях приведены в [8].
[е] Величина $-\Delta G^0$, по-видимому, занижена [9].
[ж] Определено в CH_2Cl_2 [10].
[з] См. [8].
[и] Циклогексилкарбодиимидная группа; определено в CS_2 при −80 °C.

правило, зависят от температуры, за исключением тех случаев, когда $\Delta S^0 \approx 0$. Более подробно о конформационных свободных энергиях см. в книгах [2, 4, 5] и в статье [3].

Сравнительно недавно был предложен параметр R, аналогичный величине A и являющийся количественным выражением реальной конформации шестичленных карбо- и гетероциклов. Величина R позволяет количественно оценить двугранный угол во фрагменте XCH_2CH_2Y в соединениях X Y независимо от электроотрицательности X и Y:

$$R = \frac{J_{aa} + J_{ee}}{J_{ae} + J_{ea}},$$

где J — константы взаимодействия в спектрах ЯМР различных аксиальных (a) и экваториальных (e) протонов для фрагмента $—CH_2CH_2—$. Более подробно см. [6].

В табл. 82 приведены величины $-\Delta G^0$, которые, за исключением специально оговоренных случаев, являются наиболее надежными [3] или единственными. Если в таблице представлены два значения, то первое из них относится к апротонным растворителям, второе — к протонным. Большинство данных определено методом спектроскопии ЯМР при комнатной температуре. По этому методу величины $-\Delta G^0$ обычно вычисляются с использованием следующего уравнения: $K = (\delta_a - \delta)/(\delta - \delta_e)$, где δ — химические сдвиги ядер или ядра в смеси конформеров, между которыми происходят быстрые переходы (например, протона, имеющего геминальное расположение относительно группы X), тогда как δ_a и δ_e — химические сдвиги для стереохимически гомогенных соединений с группой X в аксиальном и экваториальном положениях соответственно. Последние значения обычно определяются для жестких в стереохимическом отношении 4-*трет*-бутильных производных или измеряются при низких температурах, когда обмен практически невозможен. Константы равновесия K, приведенные в табл. 82, вычислены с использованием значений $-\Delta G^0$. Прямой пересчет $-\Delta G^0$ в процентное содержание экваториального изомера осуществляется с помощью табл. 83.

III.А. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ouellette R. J., Williams S. H.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 466 (1971).
2. Tabulation and *a priori* Calculations of Conformational Energies, Ch. 7 in «Conformational Analysis», E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal, G. A. Morrison, Eds., Interscience, New York, 1966.
3. *Hirsch J. A.*, Table of Conformational Energies — 1967, Topics in Stereochemistry, **1**, 199 (1967).
4. *Reisse J.*, Quantitative Conformational Analysis of Cyclohexane Systems, in «Conformational Analysis. Scope and Present Limitations», G. Chiurdoglu, Ed., Academic Press, New York, 1971.
5. *Thomas W. A.*, NMR Spectroscopy as an Aid in Conformational Analysis, in «Annual Reports on NMR Spectroscopy», Vol. 3, E. F. Mooney, Ed., Academic Press, New York, 1970. pp. 113—131.
6. *Lambert J. B.*, Accts. Chem. Res., **4**, 87 (1971).
7. *Bushweller C. H., O'Neil J. W.*, J. Org. Chem., **35**, 276 (1970).
8. *Buchweller C. H., et al.*, J. Org. Chem., 35, 2086 (1970).
9. *Eliel E. L., et al.*, J. Chem. Soc.(D), **1968**, 360.
10. *Hardy J. P., Cumming W. D.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 928 (1971).

IV. ДИАГРАММА СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ — СОСТАВ

В табл. 83 приведены значения ΔG^0 в ккал/моль ($\Delta G^0 = -RT \ln K$), вычисленные для реакции $A \rightleftarrows B$; процентное содержание и константа равновесия K в верхней части таблицы соответствуют наиболее устойчивому изомеру. Например, смесь состава 65:35 при 240 К имеет $\Delta G^0 = 0{,}295$.

Таблица 83

Проценты: K: / Температура, K	55,00 1,22	60,00 1,50	65,00 1,86	70,00 2,33	75,00 3,00	80,00 4,00	85,00 5,67	90,00 9,00	95,00 19,00	99,00 99,00	99,50 199,00	99,90 999,00	99,95 1999,00	99,99 9999,00
25	0,010	0,020	0,031	0,042	0,055	0,069	0,086	0,109	0,146	0,228	0,263	0,343	0,377	0,457
50	0,020	0,040	0,061	0,084	0,109	0,138	0,172	0,218	0,292	0,456	0,526	0,686	0,755	0,915
75	0,030	0,060	0,092	0,126	0,164	0,206	0,258	0,327	0,439	0,684	0,788	1,029	1,132	1,372
100	0,040	0,081	0,123	0,168	0,218	0,275	0,344	0,436	0,585	0,913	1,051	1,372	1,509	1,829
110	0,044	0,089	0,135	0,185	0,240	0,303	0,379	0,480	0,643	1,004	1,156	1,503	1,660	2,012
120	0,048	0,097	0,148	0,202	0,262	0,330	0,413	0,524	0,702	1,095	1,262	1,646	1,811	2,195
130	0,052	0,105	0,160	0,219	0,284	0,358	0,448	0,567	0,760	1,186	1,367	1,783	1,962	2,378
140	0,056	0,113	0,172	0,235	0,305	0,385	0,482	0,611	0,819	1,278	1,472	1,920	2,113	2,561
150	0,060	0,121	0,184	0,252	0,327	0,413	0,517	0,655	0,877	1,360	1,577	2,058	2,264	2,744
160	0,064	0,129	0,197	0,269	0,349	0,441	0,551	0,698	0,936	1,460	1,682	2,195	2,415	2,927
170	0,068	0,137	0,209	0,286	0,371	0,468	0,586	0,742	0,994	1,551	1,787	2,332	2,566	3,110
180	0,072	0,145	0,221	0,303	0,393	0,496	0,620	0,785	1,053	1,643	1,892	2,469	2,717	3,292
190	0,076	0,153	0,234	0,320	0,415	0,523	0,655	0,829	1,111	1,734	1,997	2,603	2,868	3,475
200	0,080	0,161	0,246	0,337	0,436	0,551	0,689	0,873	1,170	1,825	2,103	2,743	3,019	3,658
210	0,084	0,169	0,258	0,353	0,458	0,578	0,723	0,916	1,228	1,916	2,208	2,881	3,170	3,841
220	0,088	0,177	0,270	0,370	0,480	0,606	0,758	0,960	1,286	2,008	2,313	3,018	3,321	4,024
230	0,092	0,185	0,283	0,387	0,502	0,633	0,792	1,004	1,345	2,099	2,418	3,155	3,472	4,207
240	0,096	0,193	0,295	0,404	0,524	0,661	0,827	1,047	1,403	2,190	2,523	3,292	3,623	4,390
250	0,100	0,201	0,307	0,421	0,545	0,688	0,861	1,091	1,462	2,281	2,628	3,429	3,774	4,573
260	0,104	0,209	0,320	0,438	0,567	0,716	0,896	1,135	1,520	2,373	2,733	3,566	3,925	4,756
270	0,108	0,217	0,332	0,454	0,589	0,743	0,930	1,178	1,579	2,464	2,838	3,704	4,075	4,939
280	0,112	0,225	0,344	0,471	0,611	0,771	0,965	1,222	1,637	2,555	2,944	3,841	4,226	5,122
290	0,116	0,234	0,357	0,488	0,633	0,798	0,999	1,265	1,696	2,647	3,049	3,978	4,377	5,305
300	0,120	0,242	0,369	0,505	0,655	0,826	1,033	1,309	1,754	2,738	3,154	4,115	4,528	5,487
310	0,124	0,250	0,381	0,522	0,676	0,853	1,068	1,353	1,813	2,829	3,259	4,252	4,679	5,670
320	0,128	0,258	0,393	0,538	0,698	0,881	1,102	1,396	1,871	2,920	3,364	4,389	4,830	5,853

Продолжение

Проценты: K / Температура, K	55,00 1,22	60,01 1,50	65,00 1,86	70,00 2,33	75,00 3,00	80,00 4,00	85,00 5,67	90,00 9,00	95,00 19,00	99,00 99,00	99,50 199,00	99,90 999,00	99,95 1999,00	99,99 9999,00
330	0,132	0,266	0,406	0,555	0,720	0,909	1,137	1,440	1,930	3,012	3,469	4,527	4,981	6,036
340	0,136	0,274	0,418	0,572	0,742	0,936	1,171	1,484	1,988	3,103	3,574	4,664	5,132	6,219
350	0,139	0,282	0,430	0,589	0,764	0,964	1,206	1,527	2,047	3,194	3,679	4,801	5,283	6,402
360	0,143	0,290	0,443	0,606	0,785	0,991	1,240	1,571	2,105	3,285	3,785	4,938	5,434	6,585
370	0,147	0,298	0,455	0,623	0,807	1,019	1,275	1,615	2,164	3,377	3,890	5,075	5,585	6,768
380	0,151	0,306	0,467	0,639	0,829	1,046	1,309	1,658	2,222	3,468	3,995	5,212	5,736	6,951
390	0,155	0,314	0,479	0,656	0,851	1,074	1,344	1,702	2,281	3,559	4,100	5,350	5,887	7,134
400	0,159	0,322	0,492	0,673	0,873	1,101	1,378	1,745	2,339	3,650	4,205	5,487	6,038	7,317
410	0,163	0,330	0,504	0,690	0,895	1,129	1,412	1,789	2,398	3,742	4,310	5,624	6,189	7,500
420	0,167	0,338	0,516	0,707	0,916	1,156	1,447	1,833	2,456	3,833	4,415	5,761	6,340	7,682
430	0,171	0,346	0,529	0,724	0,938	1,184	1,481	1,876	2,514	3,924	4,520	5,898	6,491	7,865
440	0,175	0,354	0,541	0,740	0,960	1,211	1,516	1,920	2,573	4,015	4,626	6,035	6,642	8,048
450	0,179	0,362	0,553	0,757	0,982	1,239	1,550	1,964	2,631	4,107	4,731	6,173	6,792	8,231
460	0,183	0,370	0,566	0,774	1,004	1,266	1,585	2,007	2,690	4,198	4,836	6,310	6,943	8,414
470	0,187	0,378	0,578	0,791	1,025	1,294	1,619	2,051	2,748	4,289	4,941	6,447	7,094	8,597
480	0,191	0,387	0,590	0,808	1,047	1,322	1,654	2,095	2,807	4,380	5,046	6,584	7,245	8,780
490	0,195	0,395	0,602	0,825	1,069	1,349	1,688	2,138	2,865	4,472	5,151	6,721	7,396	8,963
500	0,199	0,403	0,615	0,841	1,091	1,377	1,722	2,182	2,924	4,563	5,256	6,858	7,547	9,146
510	0,203	0,411	0,627	0,858	1,113	1,404	1,757	2,225	2,982	4,654	5,361	6,996	7,698	9,329
520	0,207	0,419	0,639	0,875	1,135	1,432	1,791	2,269	3,041	4,745	5,467	7,133	7,849	9,512
530	0,211	0,427	0,652	0,892	1,156	1,459	1,826	2,313	3,099	4,837	5,572	7,270	8,000	9,695
540	0,215	0,435	0,664	0,909	1,178	1,487	1,860	2,356	3,158	4,928	5,677	7,407	8,151	9,877
550	0,219	0,443	0,676	0,926	1,200	1,514	1,895	2,400	3,216	5,019	5,782	7,544	8,302	10,060
560	0,223	0,451	0,688	0,942	1,222	1,542	1,929	2,444	3,275	5,111	5,887	7,681	8,453	10,243
570	0,227	0,459	0,701	0,959	1,244	1,569	1,964	2,487	3,333	5,202	5,992	7,819	8,604	10,426
580	0,231	0,467	0,713	0,976	1,265	1,597	1,998	2,531	3,392	5,293	6,097	7,956	8,755	10,609
590	0,235	0,475	0,725	0,993	1,287	1,624	2,033	2,575	3,450	5,384	6,202	8,093	8,906	10,792

4. СПЕКТРОСКОПИЯ

I. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ СПЕКТР

Различные области электромагнитного спектра, указанные в табл. 84, выделены довольно произвольно и ограничены не слишком строго; каждая из них перекрывается с двух сторон с соседними областями. Для указания границ областей используются различные единицы: частоты (Гц, $см^{-1}$), энергии (ккал/моль, эВ) и длины волны (м и λ; последняя представляет собой «официальную» или наиболее употребительную единицу длины волны, используемую в каждой конкретной области спектра). Ниже приводятся некоторые полезные соотношения между различными единицами и константы:

1 нанометр (нм) = 1 миллимикрон (ммк) = 10^{-9} м;
1 микрометр (мкм; старое название «микрон») = 10^{-6} м = 10^{-3} мм;
1 ангстрем (Å) = 0,1 нм = 10^{-8} см;
1 эВ = 23,06 ккал/моль = 8063 $см^{-1}$.

Энергия электромагнитного излучения $E = h\nu$, где h (постоянная Планка) = $9{,}534 \cdot 10^{-14}$ (ккал·с)/моль = $1{,}583 \cdot 10^{-34}$ (кал·с)/молекула; ν — частота в Гц (1 Гц = 1 колебание/с).

E (ккал/моль) = 2,8635/λ (где λ в мкм);
E (эВ) = 12,345/λ (где λ в Å).

Таблица 84

Области электромагнитного спектра

Область спектра	Применение для научных и технических целей	Гц	см$^{-1}$	ккал/моль	эВ	м	λ
Космические лучи	—	10^{22}	$3 \cdot 10^{11}$	$9,5 \cdot 10^{8}$	$4,1 \cdot 10^{7}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-4}$ Å
Гамма-излучение	Ядерные переходы	10^{19}	$3 \cdot 10^{7}$	$9,5 \cdot 10^{5}$	$4,1 \cdot 10^{4}$	$3 \cdot 10^{-10}$	3 Å
Мягкое рентгеновское излучение	Переходы внутренних электронов атомов	10^{17}	$3 \cdot 10^{5}$	$9,5 \cdot 10^{3}$	$4,1 \cdot 10^{2}$	$3 \cdot 10^{-8}$	300 Å
Вакуумная УФ-область	Переходы валентных электронов (электронные спектры)	$1,5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{4}$	143	6,2	$2 \cdot 10^{-7}$	200 нм
Кварцевая УФ-область		$7,5 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{4}$	71,5	3,1	$4 \cdot 10^{-7}$	400 нм
Видимая область		$3,8 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{4}$	35,2	1,6	$8 \cdot 10^{-7}$	800 нм
Ближняя ИК-область	Колебательные ИК-обертоны и комбинационные полосы	$1,2 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{3}$	12	0,52	$2,5 \cdot 10^{-6}$	2,5 мкм
Колебательная ИК-область	Основная область колебательных переходов	$2,5 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{2}$	2,4	0,10	$1,2 \cdot 10^{-5}$	12,5 мкм
Дальняя ИК-область	Скелетные колебания молекул, заторможенные вращения циклов, деформации твердых тел (решетки)	10^{12}	33	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	300 мкм
Микроволновая (СВЧ) область	Вращения молекул; заторможенные внутренние вращения молекул относительно химических связей	10^{9}	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-1}$	300 мм
Короткие радиоволны	Переориентации спина (ЯМР, ЭПР, ЯКР)	$1,5 \cdot 10^{6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{2}$	200 м
Радиовещательная	Радио, телевидение и т. п.	$5,5 \cdot 10^{5}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{2}$	550 м
Длинные радиоволны	Индукционный нагрев, длинноволновая связь	$3 \cdot 10^{3}$	10^{-7}	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-11}$	10^{5}	10^{5} м
Электропромышленная	Силовая электроэнергия, освещение	$3 \cdot 10^{-1}$	10^{-11}	$2,9 \cdot 10^{-14}$	$1,3 \cdot 10^{-15}$	10^{9}	10^{9} м

II. РАСТВОРИТЕЛИ И ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СПЕКТРАЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЯХ

В этом разделе перечислены многие наиболее распространенные и некоторые менее употребительные растворители и вещества, применяемые для спектральных измерений в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Аналогичные сведения о спектроскопии ЯМР приведены в разд. VIII.Г.4 этой главы (см. также гл. 7, разд. XI.Б, табл. 237), а о спектроскопии ЭПР (применение замороженных стекол и т. п.) — в разд. IX.А. В разд. II.Б.2 воспроизведены подлинные инфракрасные спектры многих веществ (рис. 6—27). Спектры наиболее распространенных растворителей можно также найти в следующих проспектах: [1] (растворители в УФ-, ближней и средней ИК-областях), [2] (спектры растворителей в ИК-области пропускания KBr), [3] (спектрофотометрические растворители в УФ- и средней ИК-областях, [4] (качественные спектрометрические растворители), [5] (26 стандартных спектров для часто используемых призменных ИК-спектрометров и наиболее распространенные стандартные спектры для решеточных ИК-спектрометров).

II.А. РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В ВИДИМОЙ И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТЯХ И СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Пределом пропускания в УФ-области считается длина волны, при которой оптическая плотность (поглощение) нескомпенсированного слоя растворителя (обычно толщиной 1 или 10 мм) достигает 1,0. Чтобы избежать возможных ошибок при интерпретации спектров и плохого разрешения, не следует использовать для измерений растворители и другие среды при длинах волн ниже их предела пропускания даже в тех случаях, когда применяется компенсирующая кювета с чистым растворителем. Большинство перечисленных в табл. 85 растворителей поступает в продажу в высокоочищенном или, как говорят, в «спектроскопически чистом» виде; пределы пропускания для них приведены в расчете на толщину слоя 1 и 10 мм.

Растворители, используемые для изучения флуоресценции, нередко должны иметь гораздо более высокую чистоту, чем «спектроскопически чистые» вещества. Методика очистки растворителей до «флуоресцентной чистоты» описана в работах [6, 7].

II.Б. РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИК-СПЕКТРОВ

Для различных областей ИК-спектра нередко требуется применение различных растворителей и суспензионных сред (из которых изготовляют таблетки или пасты). Такие области обычно определяются следующими границами:

Ближняя ИК-область: от 1 до 3 мкм (от 10 000 до 3333 $см^{-1}$);
Средняя ИК-область (область NaCl): от 2 до 15 мкм (от 5000 до 667 $см^{-1}$);
Дальняя ИК-область
(область KBr): от 12,5 до 25 мкм (от 800 до 400 $см^{-1}$),
(область CsBr): от 15 до 35 мкм (от 667 до 286 $см^{-1}$).

Вопросы подготовки образцов обсуждаются в разделах, посвященных колебательным спектрам (разд. IV) и оптическим материалам (разд. III).

Таблица 85

Свойства растворителей для получения спектров поглощения в видимой и УФ-областях и спектров флуоресценции

Растворитель	Т. кип., °С	Предел пропускания, нм	
		для слоя 1 мм	для слоя 10 мм
2-Метилбутан	28		210
Пентан	36		200
Гексан	69	190	200
Гептан	96		195
Изооктан	98	190	205
Циклопентан	49		210
Метилциклопентан	72		200
Циклогексан	81	190	195
Метилциклогексан	101		205
Бензол	80	275	280
Толуол	110	280	285
м-Ксилол	139	285	290
Декалин	~190		200
H_2O	100	187	191
D_2O	101	190	195
Метанол	65	200	205
Этанол	78	200	205
2-Пропанол	81	200	210
95%-ный этанол	78	200	205
Глицерин	290 (разл.)	200	205
96%-ная H_2SO_4	~300		210
Et_2O	35	205	215
Тетрагидрофуран	67		220
1,4-Диоксан	102	210	220
$(C_4H_9)_2O$	142		210
CS_2	46		380
$CHCl_3$	60	230	245
CCl_4	76	245	260
CH_2Cl_2	40	220	230
$ClCH_2CH_2Cl$	84	220	230
$Cl_2C{=}CCl_2$	120	280	290
$CHBr_3$	150	315	330
$BrCCl_3$	105	320	340
CH_3CN	81	190	195
CH_3NO_2	100	360	380
Пиридин	112	300	305
N,N-Диметилформамид	152		270
Диметилсульфоксид	189 (разл.)	250	265
CH_3COCH_3	56	320	330
C_2H_5OAc	76	245	255
C_2H_5OCHO	55		260
CH_3OCHO	32	250	260
н-C_4H_9OAc	125	245	255
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	99		255
KBr [a]	—		200
KCl [a]	—		200
AgCl [a]	—		400
TlBr [a]	—		450

[a] Для твердых материалов, например в виде таблеток.

Данные, приведенные ниже, заимствованы из большого числа опубликованных и неопубликованных источников. Наконец, имеется несколько полезных, но довольно мало известных методов обращения с образцами, которые описаны в работах: [8] (вода как растворитель для получения ИК-спектров), [9] (прессованные диски из AgCl), [10] (получение тонкого слоя образца или пропитывание образцом листового материала из слюды, полиэтилена или AgCl), [11] (порошок или пленки полиэтилена для подготовки образцов), [12] (расплавленная сера как растворитель).

II.Б.1. Материалы для приготовления таблеток и паст

Обычные таблетки или диски получают прессованием с использованием от 1 до 5% образца в сухом тщательно размолотом (<400 меш) матричном веществе; для приготовления паст необходимы более высокие концентрации образца. В табл. 86 указаны области пропускания ($T \geqslant 80\%$) веществ, используемых обычно при такой методике подготовки образца (краткий обзор этих вопросов можно найти в работе [13]; см. также разд. III.А — III.Г).

Таблица 86

Области пропускания материалов, используемых для приготовления таблеток и паст

Вещество	Область ИК-спектра, $см^{-1}$ (мкм)		
	ближняя [а]	средняя	дальняя
KBr			800—250 (12,5—40)
KCl			800—526 (12,5—19)
CsBr			800—250 (12,5—40)
CsI	10 000—3333 (1—3)	5000—667 (2—15)	800—130 (12,5—77)
AgCl			800—530 (12,5—19)
TlCl			800—530 (12,5—19)
Полиэтилен	10 000—3333 (1—3) [б]	2500—1540 (4—6,5) 1250—741 (8—13,5)	625—278 (16—36)
Полистирол		—	400—278 (25—36) [в]
Тефлон		5000—1333 (2—7,5) [г] 1111—690 (9—14,5)	
Кель-F [г]		5000—1333 (2—7,5) 870—690 (11,5—14,5)	
Нуйол [д]		5000—3333 (2—3) 2500—1540 (4—6,5) 1250—667 (8—15)	667—286 (15—35)
Флуоролуб (Fluorolube) [е]		5000—1430 (2—7)	
C_4Cl_6 [ж]		5000—1667 (2—6) 1430—1250 (7—8)	

[а] Об использовании таблеток или паст при исследованиях в ближней ИК-области спектра имеется очень мало данных; в большинстве случаев измерения проводятся в растворе (о растворителях см. ниже).

[б] Для пленок толщиной 0,1 мм *при условии компенсации*; в противном случае возникают интерференционные полосы на длинах волн 1,9, 2,3 и 2,6—2,8 мкм.

[в] Для пленок толщиной 0,025 мм.

[г] Для образца толщиной 0,01 мм; для наблюдения деталей спектра в области валентных колебаний OH рекомендуется использовать порошкообразные тефлон и кель-F.

[д] Распространенная марка тяжелого минерального масла; спектр нуйола приведен ниже.

[е] Насыщенный хлорфторуглеводород. масло (поставщик — фирма «Hooker Chemical Co.»). Спектр флуоролуба приведен ниже.

[ж] Гексахлор-1,3-бутадиен; спектр приведен ниже.

II.Б.2. Инфракрасные спектры наиболее распространенных растворителей и других веществ

Спектры, приведенные на рис. 6—27, включены в этот справочник не только чтобы помочь исследователю при выборе подходящей среды для проведения ИК-измерений, но также и с целью дать необходимые сведения об ИК-спектрах широко используемых растворителей. Спектры в средней ИК-области для метиленхлорида, тетрагидрофурана, диметилформамида и гексахлор-1,3-бутадиена получены на призменном приборе, а спектры остальных веществ (хлороформа, четыреххлористого углерода, тетрахлорэтилена, сероуглерода, циклогексана, бензола, пиридина, диэтилового эфира, диоксана, ацетона, метилэтилкетона, этилацетата, метанола, диметилсульфоксида, нитрометана, нуйола, флуоролуба, силиконовой смазки для шлифов) получены на приборе с дифракционной решеткой и охватывают среднюю и дальнюю ИК-области. Спектры получены в исследовательских лабораториях фирмы «Сэдтлер» [Sadtler Research Laboratories (Филадельфия, США)]

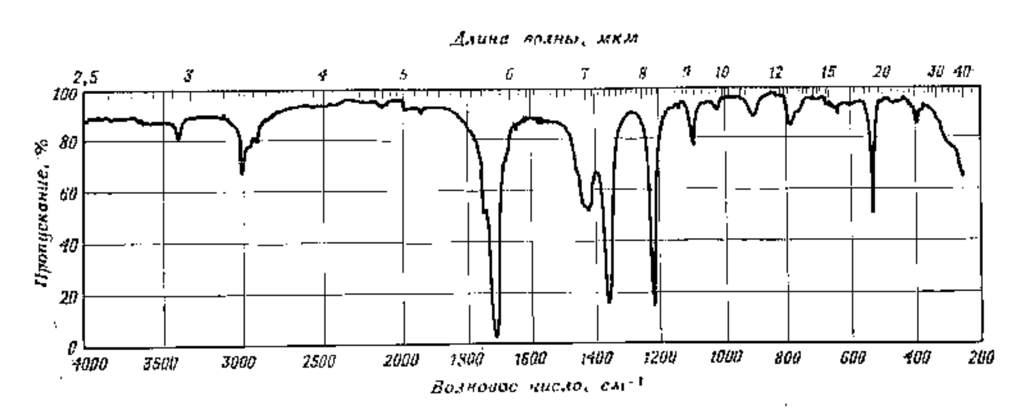


Рис. 6. Ацетон (мол. вес 58,08; т. кип. 56,5 °С; т. пл. —94 °С; капиллярная кювета).

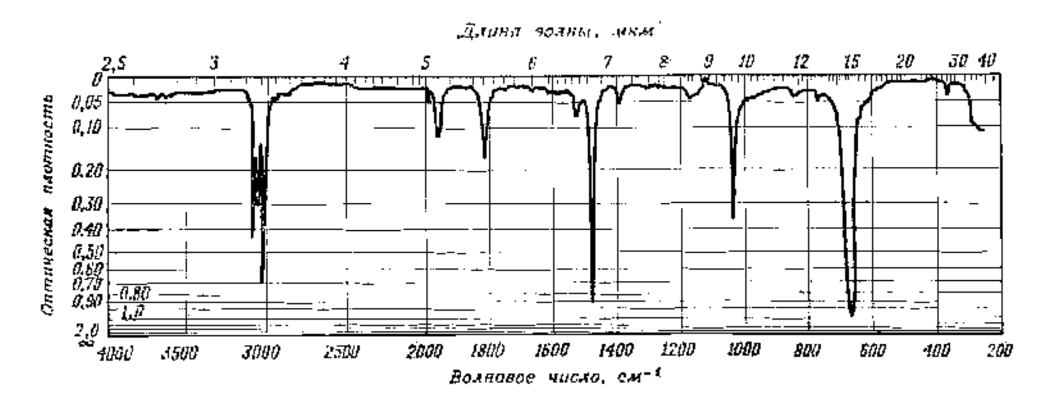


Рис. 7. Бензол (мол. вес. 78,11; т. кип. 80,1 °С; капиллярная кювета).

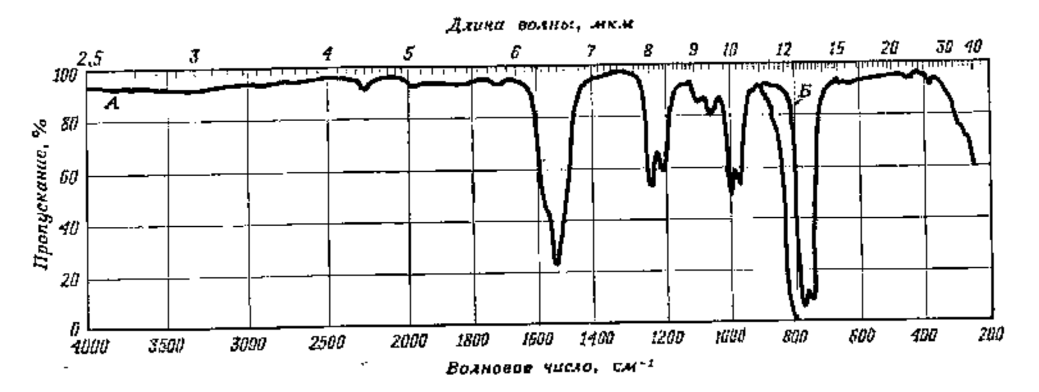


Рис. 8. Четыреххлористый углерод (мол. вес 153,82; т. кип. 76,7 °С; капиллярная кювета).

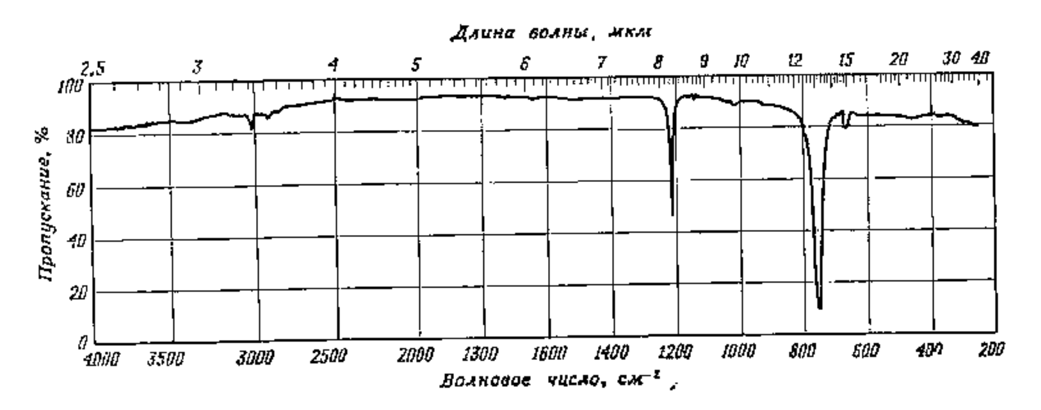


Рис. 9. Хлороформ (мол. вес 119,38; т. кип. 61—62 °С; капиллярная кювета).

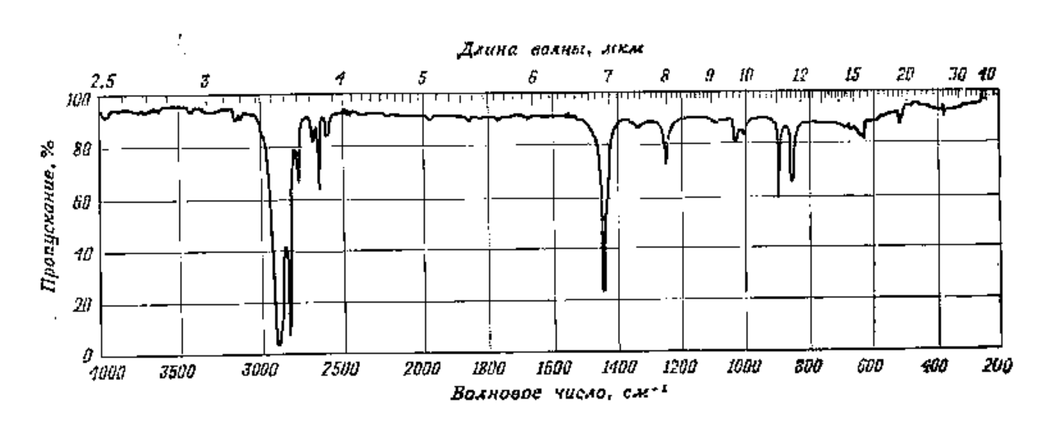


Рис. 10. Циклогексан (мол. вес 84,16; т. пл. 6,47 °С; капиллярная кювета).

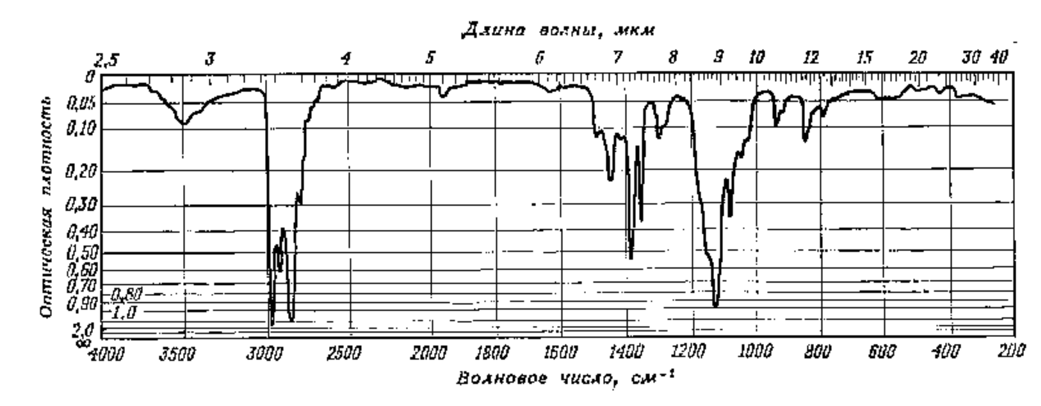


Рис. 11. Диэтиловый эфир (мол. вес 74,12; т. кип. 34,6 °С; капиллярная кювета).

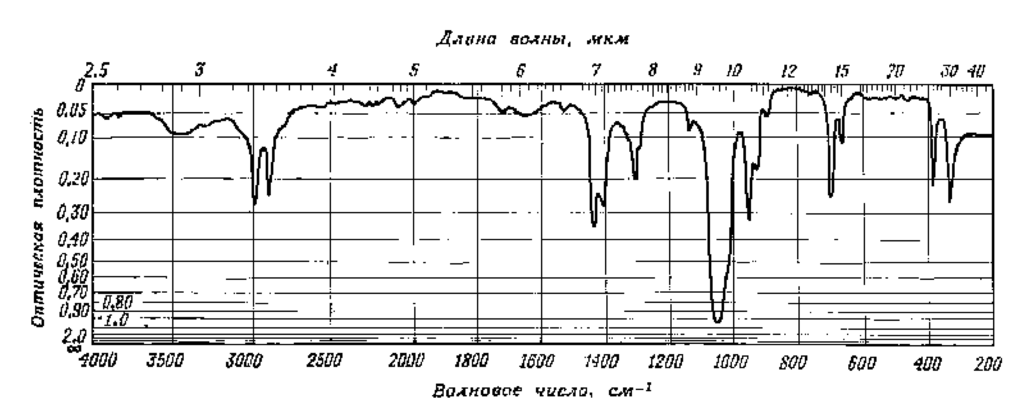


Рис. 12. Диметилсульфоксид (мол. вес 78,13; т. кип. 66—69 °С при 10 мм рт. ст.; т. пл. 17—19 °С; капиллярная кювета).

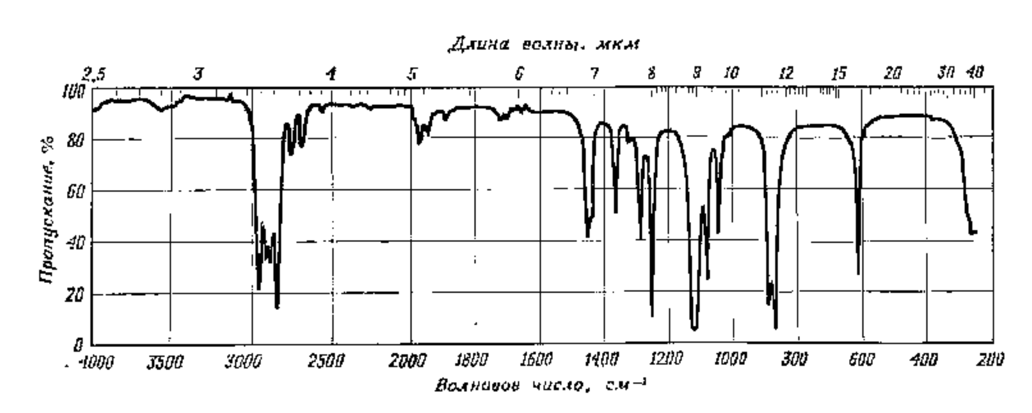


Рис. 13. 1,4-Диоксан (мол. вес 88,11; т. кип. 101 °С; т. пл. 11 °С; капиллярная кювета).

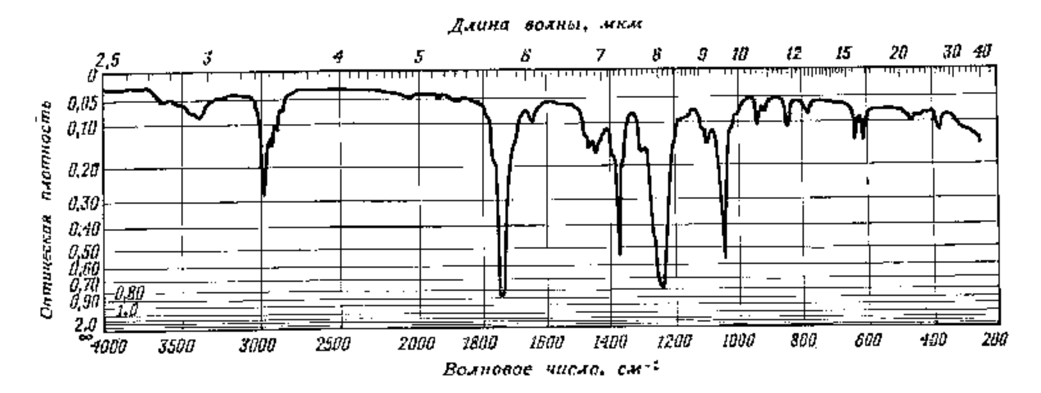


Рис. 14. Этилацетат (мол. вес 88,11; т. кип. 77 °С; капиллярная кювета).

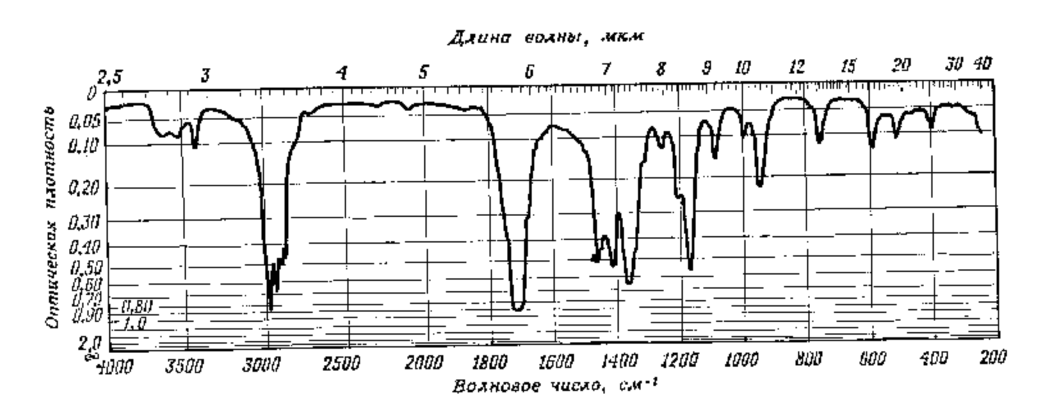


Рис. 15. Метилэтилкетон (мол. вес 72,11; т. кип. 79,6 °С; капиллярная кювета).

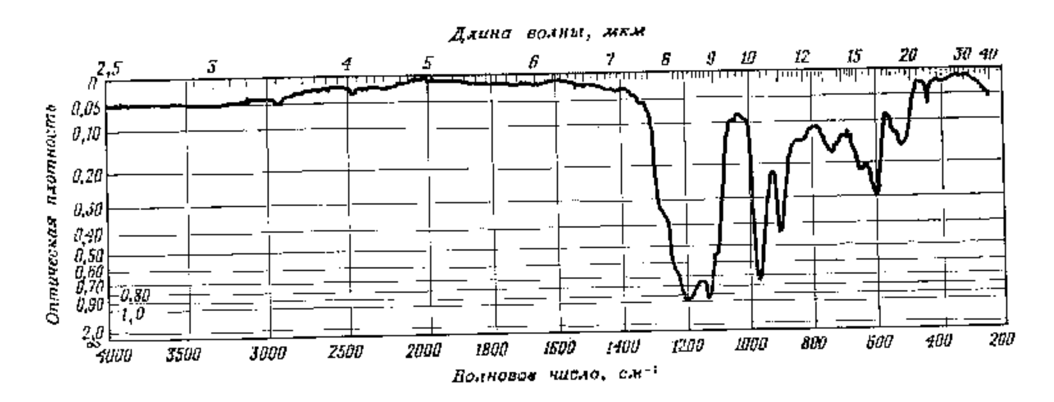


Рис. 16. Флуоролуб.

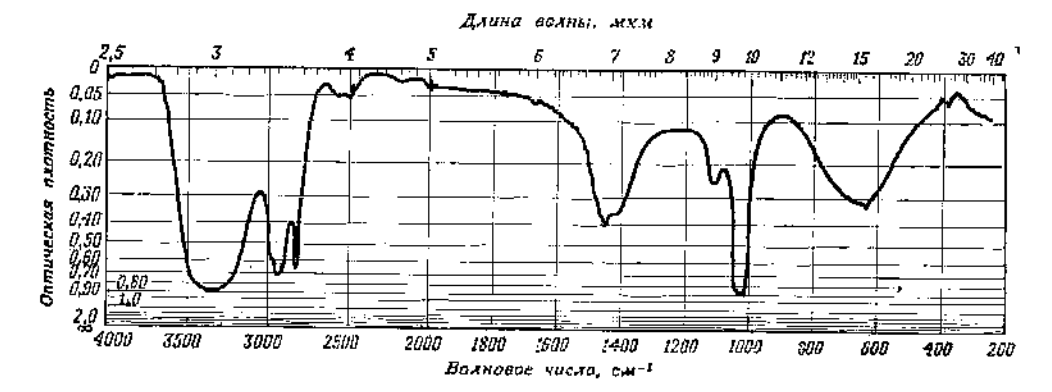


Рис. 17. Метанол (мол. вес 32,04; т. кип. 64,7 °С; капиллярная кювета).

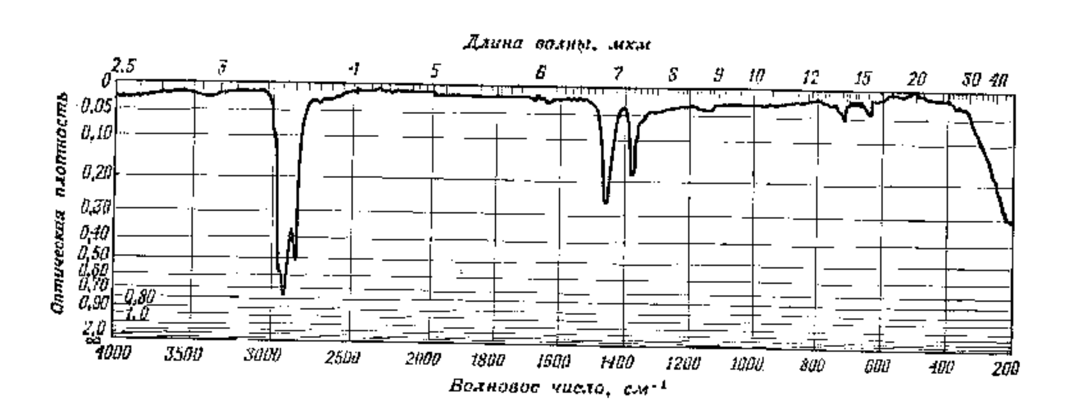


Рис. 18. Нуйол (капиллярная кювета)

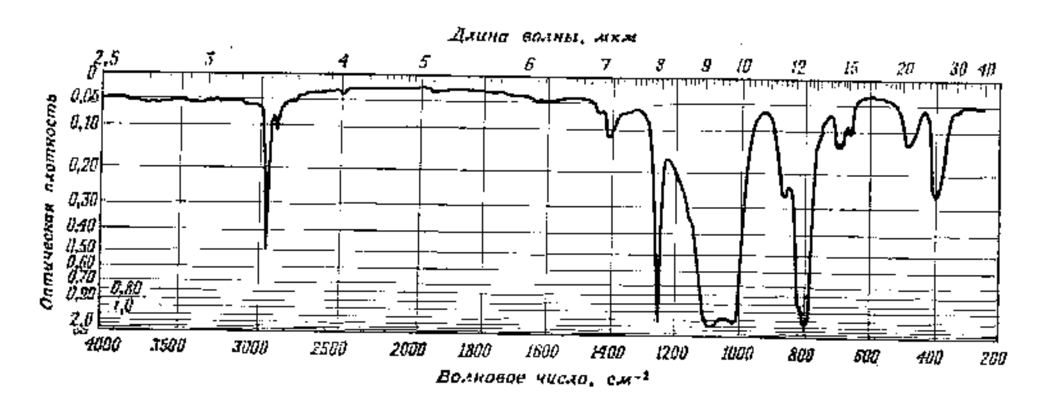


Рис. 19. Силиконовая смазка (капиллярная кювета).

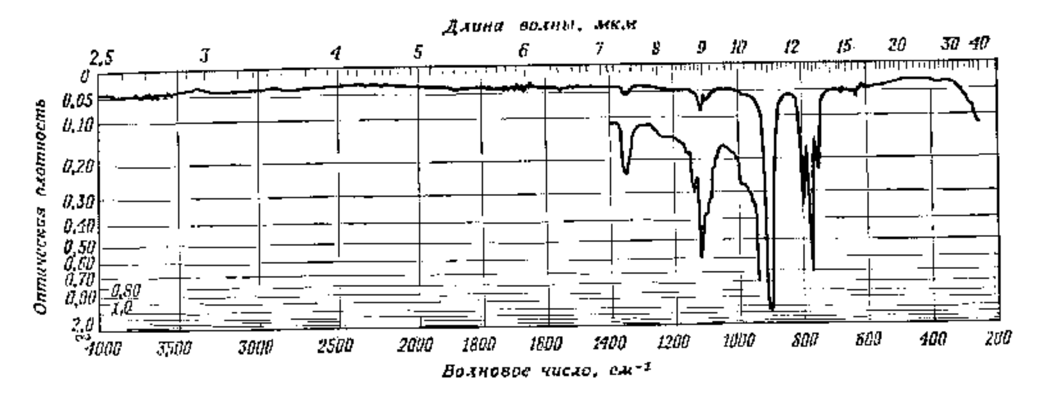


Рис. 20. Тетрахлорэтилен (мол. вес 165,83; т. кип. 121 °C; капиллярная кювета).

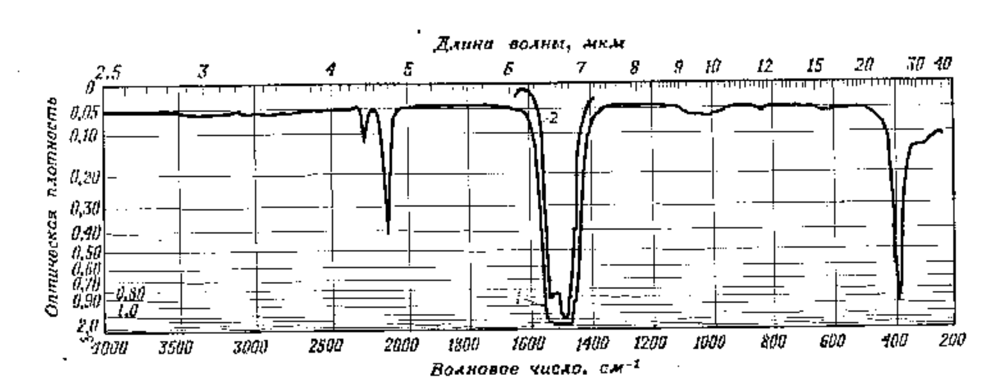


Рис. 21. Сероуглерод (мол. вес. 76,14; т. кип. 46—47 °C).
1 — для диапазона 2,5—15 мкм (кювета толщиной 0,015 см) и 15—40 мкм (полиэтиленовая кювета); 2 — капиллярная кювета, неразбавленное вещество.

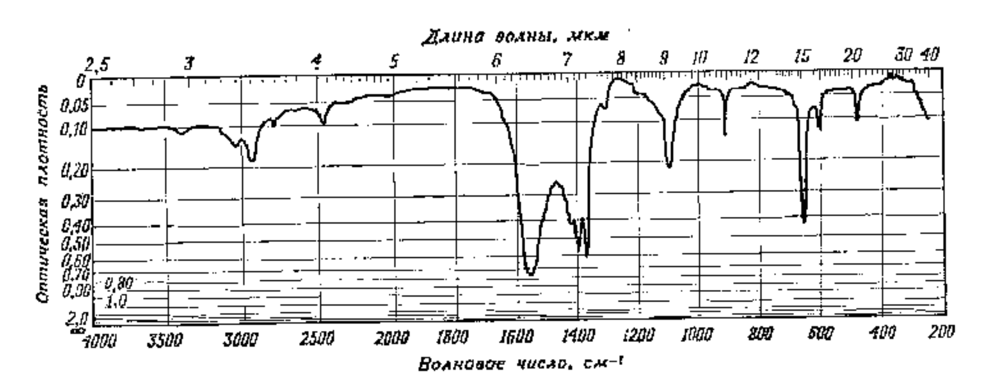


Рис. 22. Нитрометан (мол. вес 61,04; т. пл. 28,5 °C; т. кип. 101,5 °C при 765 мм рт. ст капиллярная кювета, неразбавленное вещество).

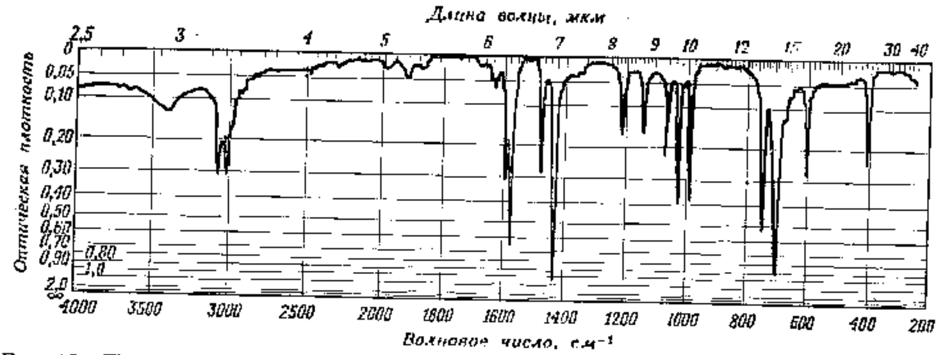


Рис. 23. Пиридин (мол. вес 79,10; т. кип. 115—115,5 °C; капиллярная кювета, неразбавленное вещество).

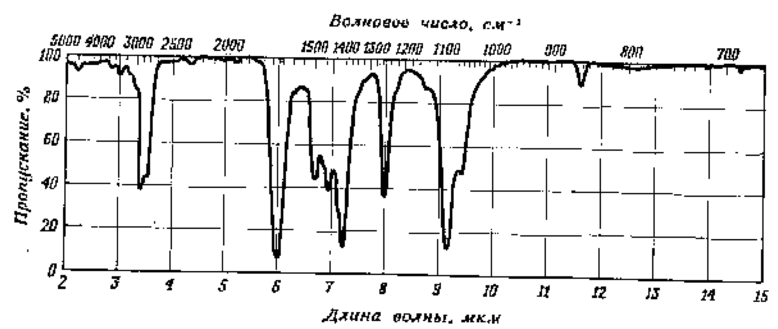


Рис. 24. N,N-Диметилформамид (мол. вес 73,09; т. кип. 153,0 °C; кювета толщиной 0,01 мм).

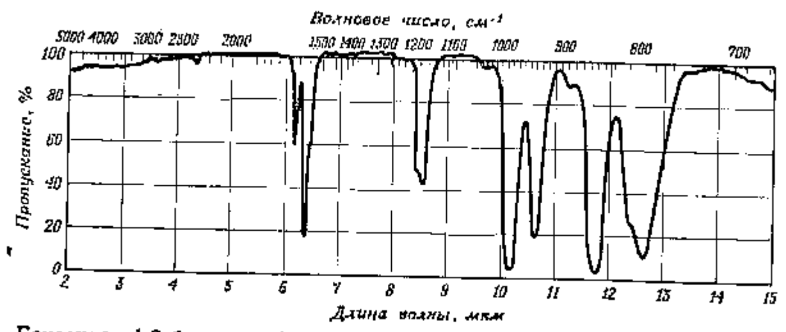


Рис. 25. Гексахлор-1,3-бутадиен (мол. вес 260,78; т. кип. 210—212 °C; кювета толщиной 0,01 мм).

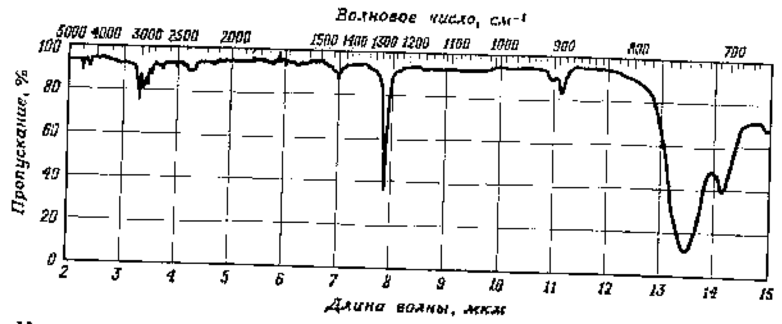


Рис. 26. Метиленхлорид (дихлорметан; мол. вес 84,94; т. кип. 39,5—40,5 °C; между пластинками соли).

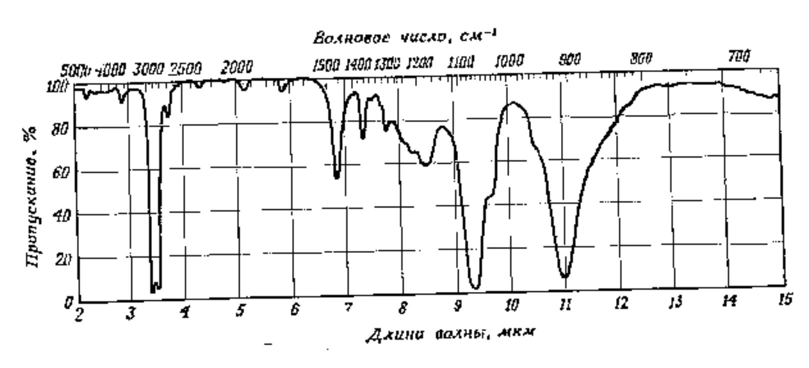


Рис. 27. Тетрагидрофуран (мол. вес 72,10; т. кип. 66,2—66,4 °С; кювета толщиной 0,01 мм).

II.Б.3. Растворители для исследования спектров в ближней ИК-области

На рис. 28 помещена диаграмма, на которой жирными линиями показаны диапазоны применимости того или иного растворителя для исследований в ближней ИК-области, а числа над этими линиями

Длина волны, мкм

1,0 1,2 1,4 1,6 1,8 2,0 2,2 2,4 2,6 2,8 3,0

Четыреххлористый углерод
Сероуглерод
Хлороформ (в смеси с этанолом)
Метиленхлорид
Диоксан
Ди-н-бутиловый эфир
Диметиловый эфир триэтиленгликоля
Гептан
Бензол
Ацетонитрил
Диметилформамид
Диметилсульфоксид

Рис. 28. Диапазон пропускания растворителей в ближней ИК-области [14].

указывают максимальную толщину слоя (в см). Помимо растворителей, приведенных на диаграмме, отличными качествами обладает тетрахлорэтилен ($Cl_2C = CCl_2$), который прозрачен во всей ближней ИК-области (при толщине слоя 10 см).

II.Б.4. Растворители для исследования спектров в дальней ИК-области

Жирные линии на диаграмме (рис. 29) указывают области спектра, для которых пропускание растворителей допускает их использование.

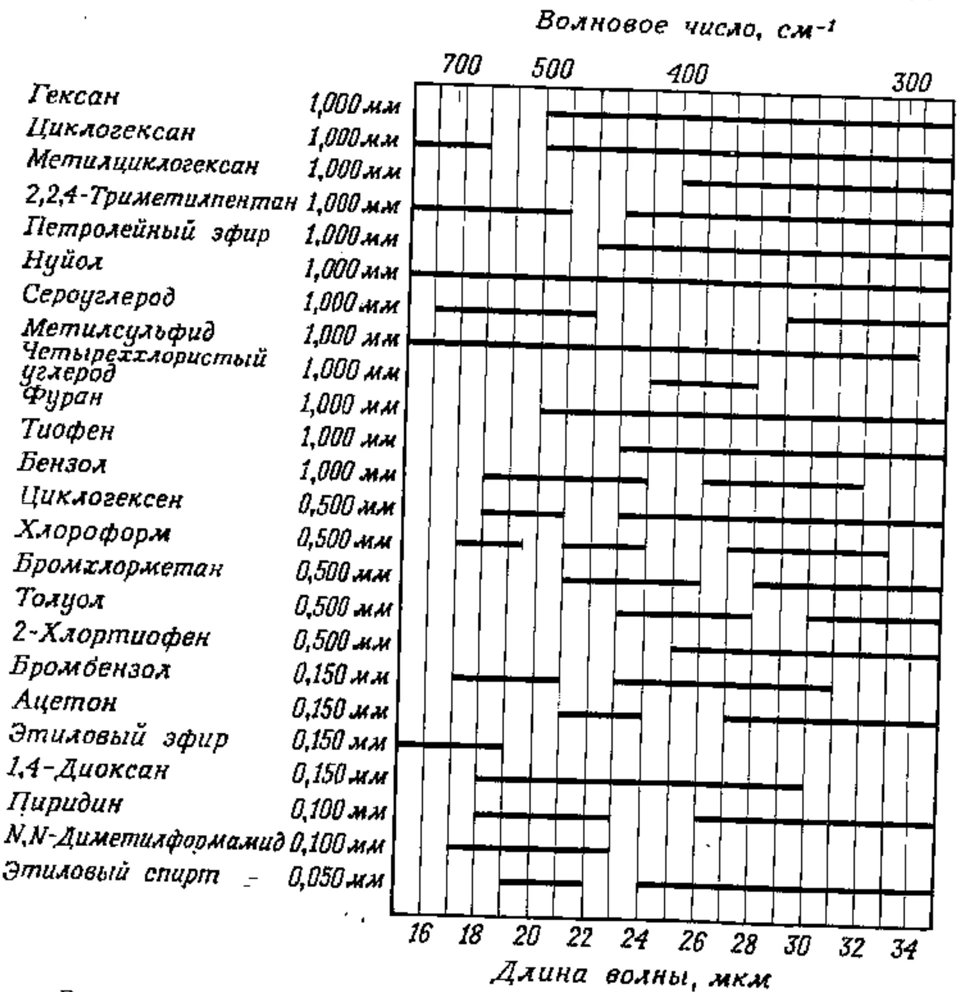


Рис. 29. Диапазон пропускания растворителей в дальней ИК-области [15].

II.В. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *)

1. Spectro-Solv Solvents — uv, near ir, mid ir; Bulletin 810, Beckman Instruments, Fullerton, Calif. 92634, USA.
2. IR Spectra of Solvents in the KBr Region; Publication IR-93-M1, Beckman Instruments, Fullerton, Calif., USA.
3. Spectrophotometric Solvents — uv, mid ir; Distillation Products, Eastman Kodak, Rochester, N. Y., USA.
4. Spectroquality Solvents, MC & B, Norwood, Ohio, USA.
5. 26 Frequently Used Prism Spectra for the IR Spectroscopist and Most Useful Standart IR Grating Spectra, Sadtler Research Labs., Philadelphia, Pa., USA.
6. *Brodie, et al.*, J. Biol. Chem., **168**, 299 (1947).

*) См. также разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

7. *Udenfriend S.*, Fluorescence Assay in Biology and Medicine, Academic Press, New York, Ch. 4, 1964.
8. *Sternglanz H.*, Appl. Spectr., **10**, 77 (1956).
9. *Pytlewski L., Marchesani V.*, Anal. Chem., **37**, 618 (1965).
10. *Sands J., Turner G.*, Anal. Chem., **24**, 791 (1952).
11. *Schwing K., May L.*, Anal. Chem., **38**, 523 (1966).
12. *Wiewiorowski T., et al.*, Anal. Chem., **37**, 1080 (1965).
13. *Nicholson A.*, Anal. Chem., **31**, 519 (1959).
14. *Goddu R. F., Delker D. A.*, Anal. Chem., **32**, 140 (1960).
15. *Bentley F., et al.*, IR Spectra and Characteristic Frequencies 700—300 cm⁻¹, Interscience, New York, 1968, p. 12.

III. ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В СПЕКТРОСКОПИИ И ФОТОХИМИИ

Точные характеристики оптических свойств различных материалов, в особенности стекол, могут несколько различаться у разных изготовителей. Приведенные ниже данные служат лишь общим справочным пособием для правильного выбора оптического материала. Более подробные сведения содержатся в брошюрах «Optical Crystals», выпускаемых фирмами «Optovac, Inc.», «Isomet Corp.» и «Harshaw Chemical Co.»; помимо большого числа полезных технических данных, в этих брошюрах содержится интересное обсуждение методики обработки оптических кристаллов и обращения с ними.

Специальные кюветы для работы в различных высоко- и низкотемпературных режимах описаны в монографиях [1, 2]. В обеих монографиях приводятся полезные сведения о способах подготовки образцов к измерениям ИК-спектров.

Обзоры по низкотемпературным измерениям в УФ-области спектра опубликованы в работах [3, 4].

III.А. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРИЗМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Таблица 87

Материал	Оптимальный диапазон использования		
	см⁻¹	мкм	
Стекло	33 333—5 000	0,3—2	
Кварц	33 333—2 857	0,3—3,5	
LiF	4 000—1 695	2,5—5,9	Обеспечивают высокое разрешение в областях валентных колебаний связей OH, NH и CH
CaF_2 (флюорит)	4 200—1 300	2,4—7,7	(то же)
NaCl (каменная соль, галит)	5 000—650	2—15,4	Наиболее употребительный материал
KCl (сильвит)	> 500	< 20	
AgCl	5 000—500	2—20	
KBr	1 100—385	9—26	Область валентных колебаний связи C—Br
KI	< 323	> 31	
KRS-5 (TlBr: TlI, 42 : 58 мол. %)	10 000—250	1—40	
CsBr	1 100—250	9—40	Область валентных колебаний связи C—Br
CsI	1 000—200	10—50	Область валентных колебаний связи C—Br

III.Б. ПРОПУСКАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ СТЕКОЛ

В большинстве случаев исследования электронных спектров (в УФ- и видимой областях) основаны на применении пирекса и различных типов кристаллического и плавленого кварца. В табл. 88 приводятся

Таблица 88

Пропускающая способность различных стекол

Материал	Граница пропускания, нм	Область применения, нм	Другие данные о пропускании		
			Толщина, мм	Пропускание, %	λ, нм
Оптическое стекло	280	360—2500	5	75	360
Пирекс [а]	275	320—2500	4	50[б]	330
Корекс (Corex) D [в]	260	320—2500	4	50[б]	304
Викор (Vycor) 7905 [г]	220	269—3250	5	40	250
Викор 7910 [г]	210	250—2250	4	50[б]	236
Кварц (кристаллич.)			5	50[б]	185
Плавленый кварц для дальней УФ-области [д]	160	170—2600 2850—3600	10	50	170
Плавленый кварц для ближней ИК-области [е]	190	200—3600	5	80	220
Обычный плавленый кварц	170	220—2500	5	70	220

[а] Фирменное название стекла: Corning glass 7740.
[б] См. [5].
[в] Фирменное название стекла: Corning glass 9700.
[г] Указаны номера фирменных названий стекол Corning glass.
[д] Виды плавленого кварца, часто имеющие различные фирменные названия, например Suprasil, Quarasil, Spectrosil, Silica Q; все эти стекла имеют практически одинаковые характеристики.
[е] Поступает в продажу чаще всего под названиями WF Spectrosil, Infrasil, Silica I.

некоторые сведения о пропускающей способности этих материалов и для каждого из них указан предел пропускания, т. е. длина волны, за пределами которой (в сторону уменьшения) пропускающая способность материала становится практически равной нулю. Заметим, что многие из перечисленных в этой таблице материалов используются также в ближней ИК-области. Обсуждение материалов для вакуумной УФ-области проводится в следующем разделе. Большая часть данных, указанных в таблице, взята из каталогов фирм — производителей оптических материалов. Аналогичная информация о фильтрах помещена в разд. III.Д гл. 5.

III.В. ПРОПУСКАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы, указанные в табл. 89, используются для исследования ИК-, а также электронных спектров, включая вакуумную УФ-область. Отметим, что для большинства оптических материалов поглощение более коротких длин волн существенно возрастает при повышении температуры. Приведенные в табл. 89 данные заимствованы в основном из проспектов фирм «Harshaw», «Optovac», «Isomet», «Barnes Engineering», «Wilks». Полезные сведения опубликованы в работе [6].

Указанная в таблице область применения материала определяется границами, в пределах которых пропускание материала при умеренной толщине слоя (5—10 мм) превышает 40%. Если после названия вещества в скобках стоит буква «в», это означает, что вещество может быть

Таблица 89

Пропускающая способность оптических кристаллов и других оптических материалов

Материал	Область применения, мкм	Область применения, $см^{-1}$	Растворимость в воде (при 25 °C), г/100 г	Т. пл., °C
LiF (в) [а]	0,11—7	90 910—1429	0,27	870
	200—425	50—23,5		
NaF	0,15—14	66 667—714	4,2	997
NaCl (в) [б]	0,20—16	50 000—625	36	801
	300—425	33,3—23,5		
NaBr	0,22—23	45 450—435	91	755
NaI	0,15—12	66 667—833	185	651
$NaNO_3$	0,35—2	28 570—5000	88	307
KF	0,20—15	50 000—667	92	846
KCl (п)	0,20—20	50 000—500	35	776
KBr (п)	0,21—25	47 620—400	65	730
	300—425	33,3—23,5		
KI	0,25—35	40 000—286	144	723
CsF	0,30—15	33 333—667	367	682
CsCl	0,20—30	50 000—333	186	646
CsBr	0,25—37	40 000—270	124	630
CsI	0,25—50	40 000—200	160	621
α-Al_2O_3 [в, г]	0,20—6,5	50 000—1538	Нераств.	2015
MgF_2	0,13—7	76 920—1429	0,008	1310
CaF_2 (в) [а]	0,12—9	83 333—1111	0,001	1360
$CaWO_4$	0,28—5	35 710—2000	Нераств.	1650
$CaCO_3$ [д]	0,25—2	40 000—5000	0,001	1339 (1000 мм рт. ст.)
SrF_2	0,13—10	76 920—1000	0,012	1400
BaF_2 (в) [е]	0,14—12	71 430—833	0,12	1280
TlCl [ж]	0,40—30	25 000—333	0,32	430
TlBr (п) [ж]	0,45—45	22 222—222	0,048	480
KRS-5 (в) [ж, з]	0,55—35	18 180—286	0,02 (0 °C)	414
KRS-6 [ж, и]	0,40—32	25 000—312	0,1 (0 °C)	
β-PbF_2	0,25—10	40 000—1000	0,064	822
As_2S_3 (в) [к]	1—12	10 000—833	2,3	(195)
As_2Se_3 (в) [л]	0,8—16,7	12 500—600	Нераств.	
MnF_2	0,12—8	83 333—1250	0,008	1255
AgCl (в), (п)	0,42—24	23 810—417	0,0002	458
AgBr	0,50—35	20 000—286	0,00001	432
CdF_2	0,25—9	40 000—1111	4,3	1100
LaF_3	0,40—9	25 000—1111	Нераств.	1493
Si	1,5—8	6 667—1250	Нерств.	1410
Ge (в)	2—18	5 000—556	Нераств.	937
Плавленый кварц (в)	0,2—3	50 000—3333	Нераств.	(1710)
	80—400	125—25		
Сапфир (в) [м, г]	0,2—6	50 000—1667	Нераств.	2000
T-12 [н]	1—10	10 000—1000	0,16	
Иртран-1 (Irtran) [о]	0,5—9	20 000—1111	Нераств.	>900

Продолжение

Материал	Область применения		Растворимость в воде (при 25 °C), г/100 г	Т. пл., °C
	мкм	$см^{-1}$		
Иртран-2 (в) [о]	0,7—14,5	14 290—690	Нераств.	>800
Иртран-3 [о]	<0,4—11,5	>25 000—870	Нераств.	>1000
Иртран-4 [о]	0,55—22	18 182—455	Нераств.	>300
Иртран-5 [о]	<0,4—9,5	>25 000—1053	Нераств.	>800
Иртран-6 [о]	1,5—31	6 667—323	Нераств.	>300
$NH_4H_2PO_4$	<0,2—1,3	>50 000—7692	23 (0 °C)	Разл.
KH_2PO_4	0,2—1,5	50 000—6667	33	253
$Ni_2SO_4 \cdot 6H_2O$	0,2—0,3	50 000—33 333	33 (0 °C)	(53,3)
Полиэтилен (в), (п) [п]	16—300	625—33	Нераств.	
Плексиглас [р]	0,31—0,6	32 260—16 667	Нераств.	
Тефлон (в), (п)	50—400	200—25	Нераств.	
Полистирол	30—400	333—25	Нераств.	
Слюда	200—425	50—23,5	Нераств.	

[а] Пропускающая способность LiF в области коротких длин волн не столь однородна, как у CaF_2 (вследствие аберраций, возникающих при обработке кристалла); кроме того, LiF обладает меньшей твердостью, его легче поцарапать и труднее отшлифовать, чем CaF_2. Для фотохимических исследований при длинах волн менее 110 нм требуются очень тонкие фильтры из LiF или кюветы без окошек. См. [5]. CaF_2 не становится мутным и чрезвычайно удобен для изготовления кювет, рассчитанных на высокие давления. (Дополнительные подробности, в том числе указание подходящих цементов для оптических окошек, можно найти в работе [9].)

[б] Для исследования спектров водных растворов рекомендуется использовать насыщенный раствор NaCl.

[в] Природный корунд.

[г] Материал, используемый только для метода НПВО, обладает хорошим пропусканием в УФ-области (используется только при угле падения луча 60°).

[д] Кальцит.

[е] Обладает повышенной хрупкостью; обрабатывать осторожно. Устойчив к F_2 и фторидам.

[ж] *Все соединения таллия токсичны*; следует проявлять большую осторожность при их обработке, в особенности при шлифовании и полировании.

[з] 42 TlBr : 58 TlI (мол. %); один из самых лучших материалов для работы по методу НПВО.

[и] 40 TlBr : 60 TlCl (мол. %).

[к] Известен также под названием «Сервофракс» (Servofrax; фирма-изготовитель «Servo Corporation of America»).

[л] Новый материал (фирма-изготовитель «Unimetrics Universal Corp.»), нерастворимый в любых органических растворителях, а также в воде и в кислотах вплоть до pH 11. Почти полностью непрозрачен до 12 мкм. Имеет $n_D=2,8$ и может применяться для работы по методу НПВО.

[м] Гексагональный кристалл окиси алюминия (корунда) со следами Fe и Ti, придающими ему слабую голубую окраску.

[н] Материал для оптических фильтров, выпускаемый фирмой «Harshaw Chemical Co.».

[о] Материалы иртран-1 — иртран-6 представляют собой спрессованные поликристаллические вещества MgF_2, ZnS, CaF_2, ZnSe, MgO и CdTe соответственно. В графе «Т. пл.» для этих веществ указана максимальная температура, при которой возможно их использование на воздухе. Дополнительные подробности имеются в брошюрах «Special Products» U-71 или 2-67 фирмы «Eastman Kodak».

[п] Обладает высокой плотностью и прекрасными свойствами для исследований в дальней ИК-области.

[р] Полиметилметакрилат.

использовано для изготовления кювет для водных растворов [7]. Аналогично буква «п» указывает, что данное вещество в виде тонкого порошка (обычно не менее тонкого, чем 400 меш, что соответствует размеру частиц 37 мкм) может быть использовано как матричный материал для изготовления прессованных таблеток, в которые вводится исследуемое соединение [8].

Для исследований по методу внутреннего отражения — НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) лучше всего использовать поверхности следующих веществ (по рекомендациям фирмы «Wilks Scientific»): KRS-5, Si, Ge, AgCl, AgBr, Al_2O_3 (сапфир), иртран-4 (Irtran-4, т. е. ZnSe), иртран-6 (CdTe), а также As_2Se_3.

III.Г. ДИАПАЗОНЫ ПРОПУСКАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ОКОШЕК, ИСТОЧНИКОВ И ПРИЕМНИКОВ (В ОБЛАСТИ 10—1000 МКМ)

На рис. 30 приведена диаграмма областей пропускания и работы оптических фильтров, окошек, источников и приемников по данным из «Справочника по аналитической химии» [10].

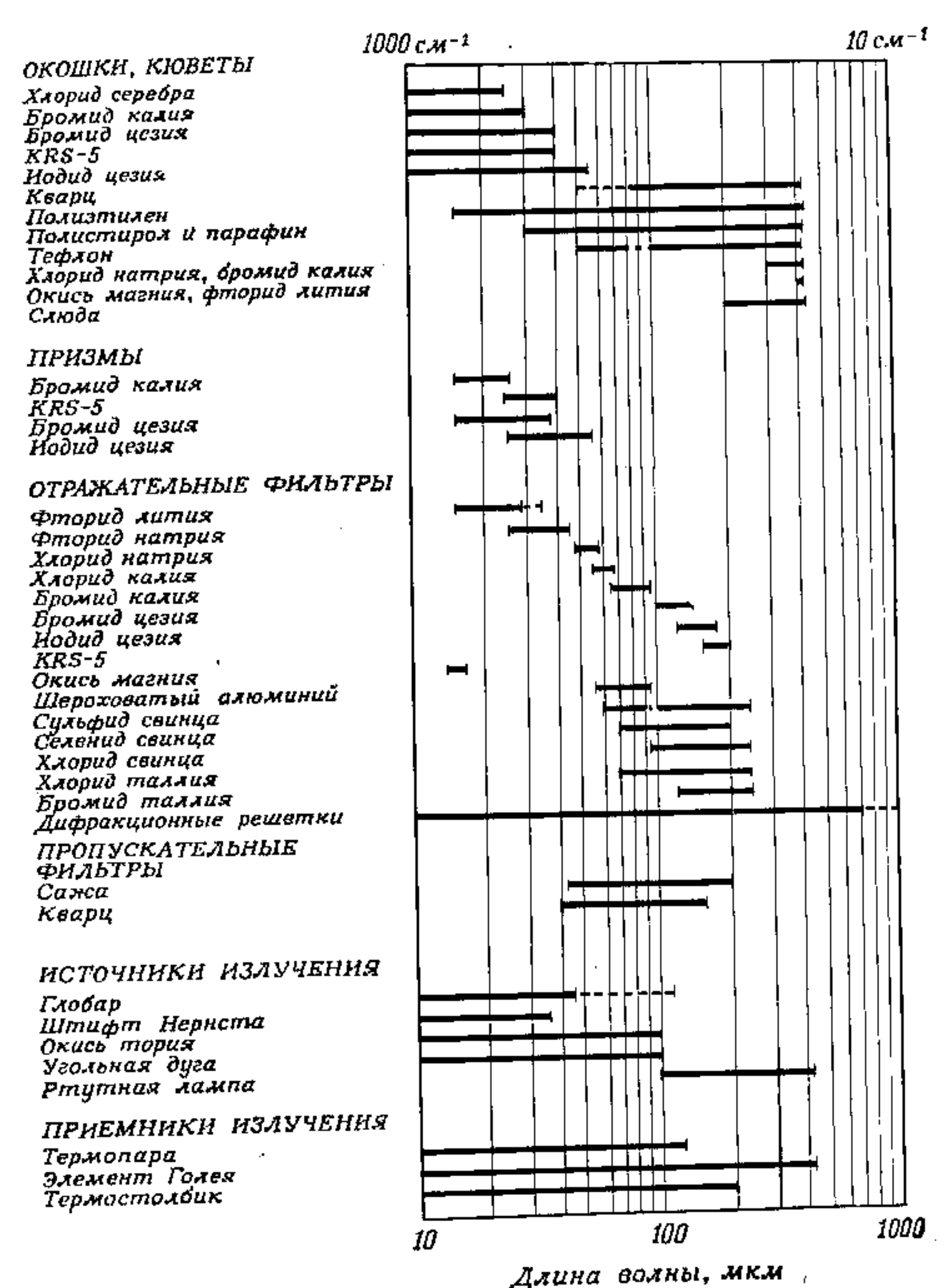


Рис. 30. Диапазоны пропускания оптических окошек, источников и приемников в области 10—1000 мкм.

III.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *)

1. *Konn G., Avery D.*, Infrared Methods, Academic Press, New York, 1960, pp. 47—48.
2. *Colthup N., Daly L., Wiberley S.*, Introduction to IR and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964, pp. 69—71.
3. *Meyer B.*, Science, **168**, 783 (1970).
4. *Meyer B.*, Low Temperature Spectroscopy. Optical Properties of Molecules in Matrices, Mixed Crystals and Frozen Solutions, Elsevier, New York, 1971.
5. *Calvert J. G., Pitts J. N.*, Photochemistry, Wiley, New York, 1966, p. 748.
6. *McCarthy D. W.*, Appl. Opt., **2**, 591—603 (1963).
7. *May L.*, Progress in Infrared Spectroscopy, Vol. 2, H. A. Szymanski, Ed., Plenum Press, New York, 1964, p. 217.
8. *Nicholson A.*, Anal. Chem., **31**, 519 (1959).
9. *McNesby J. R., Okabe H.*, Adv. Photochem., **3**, 157 (1964).
10. Handbook of Analytical Chemistry, L. Meites, Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, p. 6—156.

IV. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

IV.A.1. Введение

В этом разделе приведены самые необходимые данные, касающиеся различных диапазонов ИК-области электромагнитного спектра [1]. Эти данные представлены в виде корреляционных таблиц, указывающих характер поглощения различных функциональных групп, главным образом в «колебательной» (средней) области ИК-спектра. Все данные

Таблица 90

Диапазоны ИК-спектра и их использование

Диапазон	$\bar{\nu}$, см$^{-1}$	λ, мкм	Примечания
Ближняя ИК-область	12 500—4000	0,8—2,5	Качественный и количественный анализ на Н-содержащие функциональные группы; множество обертонов основных частот из средней ИК-области
Средняя ИК-область	4000—600	2,5—16,7	Называется также колебательной или основной ИК-областью. В ней наблюдаются типичные линии поглощения функциональных групп, главным образом в диапазоне 1400—4000 см$^{-1}$ (6,7—2,5 мкм); диапазон 600—1400 см$^{-1}$ (16,7—6,7 мкм) называют «областью отпечатков пальцев»
Дальняя ИК-область	600—30	16,7—330	Область колебаний с малой энергией, в особенности у неорганических и металлоорганических соединений. Удобна для исследования скелетных и крутильных колебаний (деформации циклов), а также колебаний решетки твердых тел

*) См. также разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

приведены в волновых числах (см$^{-1}$; эти единицы называются также «кайзерами») с последующим указанием в скобках (или в отдельной графе) соответствующих длин волн (мкм).

При обсуждении ИК-спектров чаще всего указывают волновые числа $\bar{\nu}$; переход от волновых чисел к длинам волн выполняется по соотношению

$$\lambda\bar{\nu} = 10^4 \quad (\text{где } \lambda - \text{в мкм}, \ \bar{\nu} - \text{в см}^{-1})$$

или с помощью переводной таблицы, помещенной в разд. IV гл. 8.

С различными вопросами ИК-спектроскопии можно ознакомиться по литературе общего характера [1]. Выше в разд. II и III указаны материалы для кювет и растворители, рекомендуемые при проведении спектральных измерений.

IV.А.2. Определение толщины кювет

Рассматривая интерференционную картину, возникающую в *пустой* кювете, легко определить число полос n (считая от края одной до края другой или от середины одной до середины другой) при переходе от света с одним волновым числом $\bar{\nu}_1$ к свету с другим волновым числом ν_2 (соответственно при переходе от длин волн λ_1 к λ_2). Толщина кюветы определяется следующим образом:

$$\text{Толщина кюветы} = \frac{n}{2(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)} = \frac{n\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)}.$$

IV.А.3. Спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния (КР) и ИК-поглощения взаимно дополняют друг друга [2]; благодаря развитию современных приборов (с лазерными источниками возбуждения) получение спектров КР постепенно превращается в стандартную процедуру. Однако составление корреляционных диаграмм для отнесения частот колебаний по-прежнему остается нелегким делом. Вообще говоря, возбуждение комбинационного перехода определяется изменением *поляризуемости* связи, тогда как ИК-поглощение определяется изменением *дипольного момента* связи. Слабые линии в спектре ИК-поглощения (например, вызываемые валентными колебаниями групп S—H, $R_2C{=}CR_2$, —S≡N) становятся сильными линиями в спектре КР, и наоборот. Обзор вопросов сопоставления ИК-спектров со спектрами КР содержится в работе [12].

IV.Б. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ (СРЕДНЯЯ) ИК-ОБЛАСТЬ

IV.Б.1. Обозначения и сокращения

Типы колебаний:

асим. — антисимметричное
сим. — симметричное
ν — валентное
δ — деформационное

Интенсивности полос спектра:

с. — сильная
ср. — средняя
сл. — слабая
оч. — очень (например, оч. сл. — очень слабая)

Другие обозначения: шир. — широкая, узк. — узкая, п. — переменная.

IV.Б.2. Наиболее интересные диапазоны средней ИК-области

В табл. 91 указаны довольно узкие диапазоны ИК-спектра, в которых наблюдаются характеристические и, как правило, достаточно интенсивные полосы поглощения конкретных функциональных групп. В табл. 91 включены лишь наиболее употребительные и надежные отнесения. Дополнительные подробности помещены в приведенных далее табл. 92—96.

Таблица 91

Диапазон, $см^{-1}$ (мкм)	Спектральная информация
3600—2500 (2,78—4,00)	Валентные колебания атомов H, присоединенных к атомам C, O, N и S; все колебания достаточно интенсивны, за исключением S—H (сл.). Слабые полосы могут также оказаться обертонами полос из диапазона 1600 $см^{-1}$ (6,6 мкм)
2400—2100 (4,16—4,76)	Валентные колебания тройных связей (C≡C, —C≡N, $—\overset{+}{N}≡\bar{C}$, $N≡\overset{+}{N}—$); кроме того, валентные колебания связей C—D, O—D, P—H и Si—H
2200—1900 (4,55—5,27)	Валентные колебания кумулированных двойных связей (C=C=C, C=C=O, —N=C=C, —N=C=S, —N=C=N—, $R_2C=\overset{+}{N}=\bar{N}$, CO_2, N_3^-), а также связей —O—C≡N, —S—C≡N. Изоцианаты (—N=C=O) поглощают при несколько более высоких частотах (2240—2275 $см^{-1}$)
1850—1750 (5,41—5,71)	Валентные колебания карбонильной группы для ангидридов и галогенангидридов карбоновых кислот, ацилперекисей, а также алкил- и арилкарбонатов
1780—1600 (5,61—6,22)	Валентные колебания карбонильной группы для кетонов, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров (лактонов) и амидов (лактамов) (полоса амид I)
1700—1500 (5,89—6,68)	Валентные колебания двойных связей: C=C (в олефинах и ароматических соединениях), C=N, —N=O, $—NO_2$ (асим.), $C=NR_2$
1650—1450 (6,06—6,89)	Деформационные колебания связи N—H (амины, ионы аммония, амиды—полоса амид II); валентные колебания связи N=N (*транс* 1440—1410 $см^{-1}$; *цис* 1510 $см^{-1}$)
1450—1300 (6,89—7,69)	Деформационные колебания связи C—H при sp^3-гибридизации; валентные колебания группы $—NO_2$ (сим.) (1320—1380 $см^{-1}$)
1400—1300 (7,14—7,69)	Валентные (асим.) колебания связи S=O для сульфонов, сульфамидов, сульфонатов, сульфонилгалогенидов; симметричные валентные колебания связи S=O 1000—1200 $см^{-1}$ (10,00—8,50 мкм)
1300—1250 (7,69—8,00)	Деформационные колебания связи O—H; валентные колебания связи C—N в амидах (полоса амид III)
1300—1000 (7,69—10,00)	Деформационные, а также валентные колебания связи C—O (спирты, простые эфиры, ацетали, кетали, сложные эфиры, кислоты); валентные колебания связи C—N (амины); валентные колебания связи C=S (тионы); валентные колебания связи P=O; валентные колебания связи C—F
1100—1000 (9,09—10,00)	Валентные колебания связи S=O; валентные колебания связи Si—O—; валентные (или деформационные) колебания связи P—O—C и P—OH. Симметричные валентные колебания связи S=O для сульфонов, сульфамидов, сульфонатов; в сульфонилгалогенидах эти колебания наблюдаются в диапазоне 1000—1200 $см^{-1}$ (10,0—8,50 мкм)
1000—800 (10,00—12,50)	Деформационные (изгибные) колебания связи C—H в алкенах (колебания *цис*-связей HC=CH часто происходят в диапазоне 690—700 $см^{-1}$, но, вообще говоря, их диапазон неустойчив и плохо определен)

Продолжение

Диапазон, $см^{-1}$ (мкм)	Спектральная информация
900—690 (11,11—14,49)	Характеристические колебания ароматического замещения (деформационные колебания связи С—Н); валентные колебания связи S—O; деформационные колебания связи N—H (RNH_2, $R_2\overset{+}{N}H_2$)
750—695 (13,33—14,39)	Валентные колебания связи С—Cl, R_2CCl_2 850—795 $см^{-1}$ (11,76—12,58 мкм); С—Br 600—500 $см^{-1}$ (16,67—20,00 мкм); С—I 500—200 $см^{-1}$ (20,00—50,00 мкм)

IV.Б.3. Указатель корреляционных данных по колебательным ИК-спектрам

Таблица 92

Тип соединения или функциональная группа	Номер таблицы
Связь С—Н в насыщенных углеводородах	93
Олефины	94
Циклические олефины	95
Ароматические циклы	96 (и рис. 31)
Кумулированные двойные связи и тройные связи	97
Спирты, фенолы и другие соединения с группой О—Н	98
Простые эфиры, ацетали, кетали, перекиси и озониды	99
Амины, имины и N-ониевые соединения	100, 101
Соединения с группой N—O: оксимы, нитросоединения, N-окиси, нитраты и т. п.	102
Различные ненасыщенные азотсодержащие соединения	103
Соединения со связями С—галоген	104
Карбонилсодержащие соединения (п. «м» разд. IV. Б.4):	105
циклические (всех видов)	105а
альдегиды	105а
кетоны	105а
карбоновые кислоты	105а
галогенангидриды карбоновых кислот	105а
ангидриды карбоновых кислот	106
сложные эфиры и лактоны	107
амиды, лактамы	108
имиды	109
другие карбонилсодержащие соединения	110
Соединения, содержащие кремний, германий и олово	111
Соединения фосфора	112
Соединения серы и селена	113
Неорганические ионы	

IV.Б.4. Корреляционные данные по колебательным ИК-спектрам

Приведенные в этом разделе данные относятся к довольно разбавленным растворам в неполярных растворителях (главным образом в CCl_4), если специально не оговорены другие условия; в таблицы включены только те данные, которые находят практическое применение. В тех случаях, когда вместо диапазона частот (длин волн) указано конкретное положение линии, предполагается, что оно приведено с точностью $\pm(5—10)$ $см^{-1}$.

а. Связь C—H в насыщенных углеводородах (табл. 93)

Таблица 93

Функциональная группа	Волновое число (длина волны), $см^{-1}$ (мкм)	Тип колебаний и интенсивность	Примечания
CH_3	2962 (3,38)	$\nu_{асим}$ (с.)	Частоты $\delta_{сим}$ для группы CH_3, присоединенной к гетероатому: B 1300; C 1375; N 1426; O 1455 Si 1253; P 1299; S 1325 Ge 1242; As 1249; Se 1282 Sn 1190
	2872 (3,48)	$\nu_{сим}$ (с.)	
	1460 (6,85)	$\delta_{асим}$ (с.)	
	1375 (7,27)	$\delta_{сим}$ (ср.)	
	(Если CH_3 входит в ацетильную или ацетоксильную группу, интенсивность линии 1375 сильно возрастает)		
CH_2	2925 (3,42)	$\nu_{асим}$ (с.)	Интенсивности колебания $\nu_{сим}$ аддитивны (пропорциональны числу групп CH_2 в молекуле); гетероатомы (CH_2—X) уменьшают интенсивность колебания
	2850 (3,51)	$\nu_{сим}$ (с.)	
	1465 (6,83)	$\delta_{асим}$ (ср.)	
	[В соединениях, содержащих метиленовую группу с активным атомом водорода, например $-CH_2CO-$, имеются полосы 1400—1440 (оч. с.)]		
$(CH_2)_x$	720—740 (13,89—13,50)	δ (с.)	$x > 4$
▷	3050 (3,28)	ν (сл.)	То же относится к эпоксидным соединениям, азиридинам и группам $-CH_2-$галоген
	1010 (9,9)	(ср.)	Скелетное колебание
$>C(CH_3)_2$	1385 (7,22), 1370 (7,30)	δ (ср.)	Характеристический дублет
	1145 (8,73), 1170 (8,55)	δ (ср.)	
$-C(CH_3)_3$	1397 (7,16), 1370 (7,30)	δ (ср., с.)	Характеристический дублет
	1250 (8,00), 1210 (8,26)	(с., с.)	Скелетное колебание; линия 1210 более устойчива, чем линия 1250

Полосы валентных колебаний C—D ($\bar{\nu}$) наблюдаются при частотах, приблизительно в 1,37 раза меньших, чем соответствующие частоты связей C—H.

б. Олефины (табл. 94)

Таблица 94

ν (C—H) (сл.), $см^{-1}$ (мкм)	ν (C=C), $см^{-1}$ (мкм)	Внеплоскостное δ (C—H) (с.), $см^{-1}$ (мкм)	Другие колебания
$CH=CH_2$ 3085 (3,23) 3015 (3,32)	1638—1648 (ср.) (6,11—6,07)	990 (10,10) 910 (10,99)	**Обертон δ-колебания при ~1825 (5,48). Для винилгалогенидов $CH_2=CHX$ (X=Cl, Br, I) ν (C=C) 1601, 1593, 1581**
$C=CH_2$ 3080 (3,24) 2975 (3,36)	1648—1658 (ср.) (6,07—6,03)	890 (11,24)	**Обертон δ-колебания при ~1800 (5,55)**
C=CH 3020 (3,31)	1665—1675 (ср.) (6,01—5,97)	790—840 (12,66—11,90)	
CH=CH (*цис*) 3020 (3,31)	1652—1662 (ср.) (6,05—6,02)	~ 690 (14,49) (неустойчиво и неоднозначно)	
CH=CH (*транс*) 3020 (3,31)	1668—1678 (сл.) (5,99—5,96)	965—980 (10,36—10,20)	Сопряжение $(-CH=CH-)_n$ ($n \geqslant 2$) приводит к появлению ≥ 2 полос ν (C=C) (с.) от 1600—1650; δ-полосы в этих случаях довольно мало изменяются
$R_2C=CR_2$ —	1665—1675 (оч. сл.) (6,01—5,97)	—	

в. Циклические олефины (табл. 95)

Таблица 95

n	ν (C=C), $см^{-1}$	
	Циклоалкен (C=C в кольце, C_n)	$CH_2=$ цикло(CH_2, C_n)
1	1640	1730
2	1566	1678
3	1611	1657
4	1646	1651
5	1650	

г. Ароматические циклы (табл. 96)

Таблица 96

ν(C—H) (сл.)	3070—3030 (3,26—3,30)
ν(C=C) (ср.)	1580—1600 (6,33—6,25) [a]
ν(C=C) (ср.)	1450—1500 (6,90—6,67) [a]

[a] «Пульсационные» колебания кольца (очень узкие линии); линия 1500 см$^{-1}$ обычно интенсивнее, чем 1600 см$^{-1}$. Обе линии усиливаются, и их частота понижается, если в кольце имеется сопряжение. Указанные частоты колебаний (C—H и C—C) относятся также к конденсированным и гетероароматическим циклам.

Характеристические колебания замещенных бензолов: 1667—2000 см$^{-1}$ (6,0—5,0 мкм) — обертон и комбинационные полосы (обычно

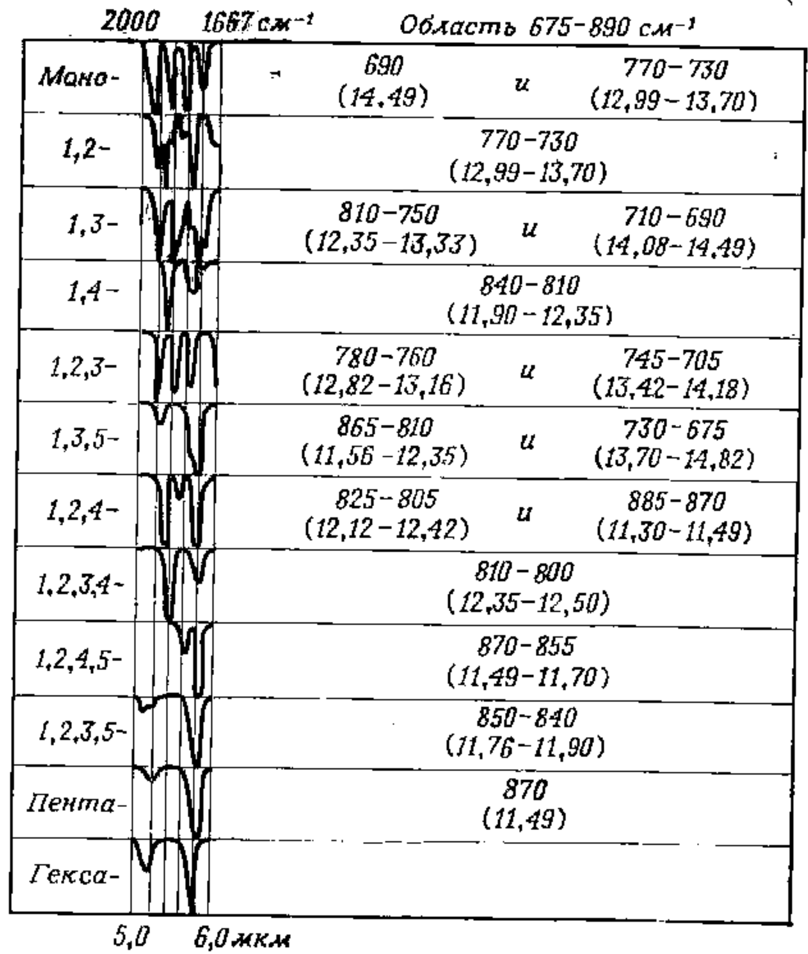


Рис. 31. Характеристическое ИК-поглощение замещенных бензолов.

очень сильные), наблюдение которых требует концентрированных образцов и отсутствия перекрывающихся полос, а также 675—890 см$^{-1}$ (14,81—11,24 мкм) — внеплоскостное колебание C—H, зависящее от числа соседних атомов H. Эти колебания довольно интенсивны, однако нередко их наблюдение затруднено использованием хлорсодержащих растворителей (рис. 31). Положения линий для замещенных нафталинов и других поликонденсированных ароматических соединений указаны в книге Колтупа [2], а для пиридинов, фуранов, тиофенов и пирролов — в книге Катрицкого [3].

д. Кумулированные двойные и тройные связи (табл. 97)

Таблица 97

Тип соединения (функциональная группа)	Волновое число (длина волны), $см^{-1}$ (мкм)	Тип колебания и интенсивность	Примечания
C=C=C (аллены)	1950 (5,13)	ν (с.)	Дублет (1930—1970), если присоединены взаимодействующие группы (например, —COR)
$C{=}C{=}CH_2$	850 (11,76)	δ (C—H) (с.)	
C=C=O (кетены)	2150 (4,65)	ν (с.)	
	1120 (8,93)	(с.)	
O=C=O (CO_2)	2349,3 (4,256)	$\nu_{асим}$ (оч. с.)	Используется для калибровки наряду с линиями 720,5 и 667,3
C=C=N (кетенимины)	2000 (5,00)	ν (с.)	
N=C=N (карбодиимиды)	2140—2130 (4,67—4,69)	ν (оч. с)	Алифатические
	2145 (4,66); 2115 (4,73)	ν (оч. с)	Арильные; линия 2145 более интенсивная
N=C=O (изоцианаты)	2275—2260 (4,39—4,42)	$\nu_{асим}$ (с.)	Не изменяется под действием сопряжения
	1390—1350 (7,19—7,41)	$\nu_{сим}$ (сл.)	
N=C=S (изотиоцианаты)	2140—1990 (4,67—5,26)	ν (с.)	Алифатические
	2130—2140 (4,70—4,90)	ν (с.)	Ароматические [наряду с линией 930 (с.)]
N=S=O (нелинейная группа)	1300—1200 (7,69—8,33)		
	1180—1100 (8,47—9,09)		
N_3 (азиды)	2160—2120 (4,63—4,72)	$\nu_{асим}$ (с.)	
	1340—1180 (7,46—8,47)	$\nu_{сим}$ (с.)	
$RCH{=}\overset{+}{N}{=}\bar{N}$ (диазосоединения)	2050—2035 (4,88—4,92)	ν (с.)	Если R — карбонильная группа: 2100—2080
$RR'\overset{-}{C}{=}\overset{+}{N}{=}\bar{N}$	2030—2000 (4,93—5,00)	ν (с.)	Если R — карбонильная группа: 2075—2050
R—C≡C—H (алкины)	2140—2100 (4,67—4,76)	ν (ср.)	
R—C≡C—R′	2260—2190 (4,42—4,57)	ν (оч. сл.)	Отсутствует при R = R′
≡C—H	3310—3200 (3,02—3,12)	ν (ср.)	Узкая линия
R—C≡N (нитрилы)	2260—2240 (4,42—4,46)	ν (ср.)	R — алифатический, несопряженный радикал
	2230—2220 (4,48—4,50)	ν (ср.)	R — алифатический, сопряженный радикал
	2240—2200 (4,46—4,50)	ν (ср.)	R — арильный радикал
$R{-}\overset{+}{N}{\equiv}\bar{C}$ (изонитрилы)	2200—2100 (4,55—4,76)	ν (с.)	
R—S—C≡N (тиоцианаты)	2140 (4,90)	ν (с.)	Алифатические
	2175—2160 (4,60—4,63)	ν (с.)	Ароматические
$R{-}\overset{+}{N}{\equiv}\bar{N}$ (диазоний)	2280—2240 (4,39—4,46)	ν (с.)	Не зависит от типа аниона

е) Спирты, фенолы и другие соединения с группой O—H (табл. 98)

Таблица 98

Гидроксильная группа в соединениях	ν (O—H) (сл.), $см^{-1}$ (мкм)	ν (C—O) (с.), $см^{-1}$ (мкм)	δ (O—H) (ср.), $см^{-1}$ (мкм)
H_2O [a]	3710 (2,695)	—	1640—1615 (6,10—6,19)
Спирты [a]			
первичные	3635 (2,749)	1045 (9,57)	1350—1250 (7,41—8,00)
вторичные	3625 (2,758)	1100 (9,09)	1350—1250 (7,41—8,00)
третичные	3615 (2,765)	1150 (8,69)	1410—1310 (7,09—7,63)
ArOH [a]	3600 (2,778)	1200 (8,33)	1410—1310 (7,09—7,63)
ROOH [a]	3550 (2,816)		
RCO_2H (мономер) [a]	3550 (2,816)		920 (10,87) (шир., димер)

Межмолекулярная Н-связь [частота ν (OH), $см^{-1}$ (мкм)] [б]

Димеры — 3600—3500 (2,76—2,86) — слабый, но острый пик; обычно маскируется «полимерной» полосой или перекрывается с ней. В этой области оказывается также частота, обусловленная Н-связью с полярными растворителями (простыми эфирами, аминами, кетонами и т. п.)

Полимеры — 3400—3200 (2,94—3,13) — сильная и широкая, единственная полоса, наблюдаемая в концентрированном образце. В этой области оказываются также полосы колебаний N—H (в аминах, амидах); см. ниже

Внутримолекулярная Н-связь [частота ν (OH), $см^{-1}$ (мкм)] [б]

Полиоксисоединения — 3600—3500 (2,78—2,86) — довольно резкая полоса средней интенсивности; предельное расстояние H...O для такой связи равно около 3,3 Å

Хелаты — 3200—2500 (2,86—4,00) — широкая, диффузная полоса, нередко слабая, вследствие чего ее наблюдение затруднено; характерна для енольных систем C(OH)=C—CO— и соединений, где группа OH присоединена к NO_2, и т. п.

π-Электронное облако — 3600—3500 (2,78—2,86) — олефины или ароматические циклы

[а] Все приведенные величины относятся к свободным или «мономерным» (не Н-связанным) формам в разбавленных растворах CCl_4.

Для первичных, вторичных и третичных спиртов со структурой

```
   α              α                α
C—C—CH2OH     C—C\             C—C\
                  CH—OH           α'
              C—C/             C—C—C—OH
                α'             C—C/
                                  α''
```

частота колебаний ν (C—O) может быть приближенно предсказана [4] вычитанием следующих поправок для разветвленных соединений из частот колебаний для неразветвленных спиртов (соответственно 1045, 1100, 1150): для α-разветвленных спиртов 15; для α-ненасыщенных 30; в случае замыкания цикла между α- и α′-ветвями 50; для α-ненасыщенных и α′-разветвленных 90; для α- и α′-ненасыщенных 90; для α, α′ и α″-ненасыщенных 140. Полосы деформационных колебаний δ (OH) в случае сложных молекул могут оказаться бесполезными для идентификации соединений. Поправки на растворитель к частотам ν (OH) по сравнению с данными для CCl_4 имеют следующие значения [1, д]: для углеводородов (кроме пасты нуйол) +10; для $CHCl_3$ и $CHBr_3$ −15; для диэтилового эфира около −300.

[б] Более подробно о Н-связи (в отношении $\overline{\Delta\nu}$ сдвигов относительно частот в свободных гидроксилсодержащих соединениях) см. [1, 6; 5]; о Н-связи с циклопропановыми кольцами см. [6].

ж. Простые эфиры, ацетали, кетали, перекиси и озониды (табл. 99)

Таблица 99

Тип соединения (функциональная группа)	Волновое число (длина волны), $см^{-1}$ (мкм)	Тип колебания и интенсивность	Примечания
R—O—R′			
R = R′ = алкил	1150—1100 (8,69—9,09)	$\nu_{асим}$ (оч. с.)	
R = алкил, R′ = винил, фенил	1275—1200 (7,85—8,33)	$\nu_{асим}$ (с.)	
	1075—1020 (9,30—9,80)	$\nu_{сим}$ (с.)	Интенсивнее, чем $\nu_{сим}$; колебания винильной группы C=C при 1610 (с.) и 1620—1650 (с.)
R = CH_3, R′ = алкил	2830—2815 (3,54—3,55)	$\nu_{сим}$ (CH_3)	Не обнаруживается при R = CH_3CH_2
R = CH_3, R′ = арил	2850 (3,51)	$\nu_{сим}$ (CH_3)	
R = $CH_2C_6H_5$, R′ = = алкил	1090 (9,18)	$\nu_{сим}$ (с.)	
	950—810 (10,53—12,35)	$\nu_{асим}$	Валентные колебания ароматического кольца
	1250 (8,00)	$\nu_{сим}$	
	840—750 (11,90—13,33)	δ (C—H)	ν (C—H) 3040—3000
	Для концевой эпоксигруппы (CH_2—O—) частота ν (CH) группы CH_2 равна 3050 (3,28); для оксетановых циклов (□O) ν составляет ~980 (10,20); для тетрагидрофурановых циклов частота ν равна 1070 (9,35)		
R—O—C—O—R′	Группа из четырех полос: 1190—1160 (8,40—8,62); 1195—1125 (8,37—8,89); 1098—1063 (9,11—9,41); 1055—1035 (9,48—9,66). Для ацеталей (и только для них) имеется пятая полоса при 1116—1103 (8,96—9,02)		
R—O—O—R′			
R = R′ = алкил	890—820 (11,24—12,19)	(сл.)	Трудно обнаруживаемая
R = R′ = арил	~ 1000 (10,00)	(сл.)	
Озониды [13]	1060—1040 (9,43—9,62)		

з. Амины, имины и N-ониевые соединения (табл. 100, 101)

Таблица 100

Амин (не H-связанный)[a]	ν(N—H) (сл.), $см^{-1}$ (мкм)	ν(C—N)[б], $см^{-1}$ (мкм)	δ(N—H), $см^{-1}$ (мкм)
RNH_2	~ 3500 (2,86) (асим.) ~ 3400 (2,94) (сим.)	1230—1030 (ср.) (8,13—9,71)	1640—1560 (6,10—6,41) (с.) 900—650 (11,11—15,38) (ср., шир.)
	Для N—H в первичных аминах $\bar{\nu}_{сим} = 345{,}5 + 0{,}876\bar{\nu}_{асим}$		
R_2NH	3350—3310 (2,99—3,02)	См. RNH_2	1580—1490 (6,33—6,71) (сл.)
R_3N	—	Две полосы в области 1230—1030 $см^{-1}$ для ν(C—N)	
$R_2C{=}N{—}H$	3400—3300 (2,94—3,33)	1670 (5,99) (R = алкил) 1640 (6,10) (R = арил) 1618 (6,18) (расширенная система сопряжения)	1590—1500 (6,29—6,67)

[a] *При наличии H-связи:* возникающие сдвиги меньше, чем для соединений с группой OH. В общем случае для первичных и вторичных аминов *межмолекулярная H-связь* проявляется в возникновении полосы при 3300—3000 $см^{-1}$ (3,03—3,33 мкм), нередко имеющей тонкую структуру и всегда широкой; *внутримолекулярная H-связь* проявляется в возникновении полосы при 3500—3250 (2,86—3,13), также имеющей тонкую структуру.

[б] Для ароматических или виниламинов (первичных, вторичных или третичных) колебаниям ν(C—N) соответствуют две полосы: 1350—1250 $см^{-1}$ (7,38—8,00 мкм) (с.) и 1280—1180 $см^{-1}$ (7,81—8,48 мкм) (ср.)

Таблица 101

Аммониевые соли[a]	ν(N—H), $см^{-1}$ (мкм)	δ(N—H), $см^{-1}$ (мкм)
NH_4^+	3300—3030 (3,03—3,30) (шир., с.)	1430—1390 (7,00—7,20) (шир., с.)
RNH_3^+	3000 (3,33) (шир., с.) 2500 (4,00) (ср.) } несколько 2000 (5,00) (ср.) } полос (иногда отсутствует)	1600—1575 (6,25—6,35) (асим.) 1500 (6,67) (асим.)
$R_2NH_2^+$	2700—2250 (3,70—4,44) (с.)[б] 2000 (5,00) (ср.) (обычно отсутствует)	1600—1575 (6,25—6,35) (ср.)
R_3NH^+	2700—2250 (3,70—4,44) (с.)[б]	
R_4N^+	Не имеет характеристических полос	
$R_2C{=}\overset{+}{N}(H)—$	2500—2300 (4,00—4,34)[б] 2200—1800 (4,55—5,56) (ср.)[б]	[ν(C=N) при ~ 1680 (5,95)] «Иммониевая полоса»
$(\text{N})_3C^+$ (гуанидиний)	~ 3300 (3,03) (шир.) ν(C=N): для нейтрального гуанидина 1660 (6,02); для хлоргидратов: монозамещенных 1660, 1630 (6,02, 6,14), дизамещенных 1680, 1595 (5,95, 6,27), тризамещенных 1635 (6,12)	

[a] Данные по спектрам хлоргидратов в таблетках KBr.

[б] Обычно охватывают довольно широкий диапазон; нередко проявляются в виде группы относительно узких полос.

и. Соединения с группой N—O: оксимы, нитросоединения, N-окиси, нитраты (табл. 102)

Таблица 102

Тип соединения (функциональная группа)	Волновое число (длина волны), $см^{-1}$ (мкм)	Тип колебания (интенсивность)	Другие данные
$R_2C{=}N{-}OH$ (оксимы)	3650—3500 (2,74—2,86) 1685—1650 (5,94—6,06) 960—930 (10,42—10,75)	ν (OH) (сл.) ν (C=N) (сл.) ν (N—O) (с.)	При наличии Н-связи — $\bar{\nu}$ более низкие и (с.). При наличии сопряжения ν (C=N) (с.); возможно проявление такой же зависимости от размеров цикла, как в карбонилсодержащих соединениях (см. ниже)
	1075—975 (9,30—10,26)	ν (N—O) (с.) для хинонмоноксимов	
$R{-}NO_2$ (нитросоединения)	$\nu_{асим}$ (N—O) (оч. с.)	$\nu_{сим}$ (N—O) (оч. с.)	ν (C—N) (ср.)
алкильные олефиновые арильные	1570—1550 (6,37—6,45) 1505—1500 (6,65—6,67) 1560—1500 (6,41—6,67)	1360—1320 (7,36—7,58) 1360—1330 (7,36—7,52) 1356—1340 (7,37—7,46)	Все 3 типа при 870—830 (11,49—12,05); в арильных соединениях их наблюдение бывает затруднено
$N{-}NO_2$ (нитрамин)	1600—1530 (6,25—6,54) 1300—1260 (7,69—7,94)	$\nu_{асим}$ (N—O) $\nu_{сим}$ (N—O)	
$R{-}N{=}O$ (нитрозо-мономер)	1600—1500 (6,25—6,67)	ν (N=O) (с.)	
алифатический димер			
цис	1330 (7,52) 1410 (7,09)		
транс	1290—1176 (7,75—8,50)		
арильный димер[1]			
цис	1390 (7,20) 1410 (7,09)		
транс	1300—1250 (7,69—8,00)		
$N{-}N{=}O$ (нитрозамин)	1500—1450 (6,67—6,90)	ν (N=O)	
N-окиси	970—950 (10,31—10,53) 1300—1200 (7,69—8,33)	ν (N—O) (оч. с.) ν (N—O) (оч. с.)	Алифатические Ароматические (пиридин)

Наличие Н-связи (например, в протонном растворителе) понижает $\bar{\nu}$ на 20—40 $см^{-1}$

Продолжение

Тип соединения (функциональная группа)	Волновое число (длина волны), $см^{-1}$ (мкм)	Тип колебания (интенсивность)	Другие данные
N=N—O (азокси-соединения)	1310—1250 (7,65—8,00)	ν (N—O) (с.)	
R—O—N=O (нитриты)	1680—1650 (5,95—6,06) (*транс*) и 1625—1610 (6,16—6,21) (*цис*)	ν (N=O) (с.)	
	850—750 (11,76—13,33)	ν (O—N) (с.)	
$R—O—NO_2$ (нитраты)	1650—1620 (6,06—6,17)	$ν (N=O)_{асим}$ (с.)	Имеется также полоса $δ (NO_2)$ вблизи 700 (14,29)
	1300—1250 (7,69—8,00)	$ν (N=O)_{сим}$ (с.)	
	870—830 (11,50—12,05)	ν (O—N) (с.)	

к. Различные ненасыщенные азотсодержащие соединения (азосоединения, гидразоны и т. п.; табл. 103); тип колебания ν(C=N)

Таблица 103

Тип соединения	Частота (длина волны), $см^{-1}$ (мкм)	Характер радикалов
$R_1R_2C=NR_3$	1660—1640 (6,02—6,10)	R_1, R_2 — алкил или арил; R_3 — алкил, арил, H
$R_1R_2C=NNHR_3$	1635—1625 (6,12—6,15)	R_1, R_2 — алкил или арил; R_3 — алкил
$R_1R_2C=NN(R_3)_2$	1650—1625 (6,06—6,15)	R_1, R_2 — алкил или арил; R_3 — алкил
$CH_3O(R_1)C=NAr$	1665 (6,01)	R_1 — арил
$CH_3S(R_1)C=NAr$	1611 (6,21)	R_1 — арил
ArN=NAr	*транс*: 1440—1410 (6,94—7,09); *цис* 1510 (6,62) [ν (N=N); редко используемое]	

л. Соединения со связями C—галоген (табл. 104); тип колебания ν(C—X)

Таблица 104

Связь или соединение	Частота (длина волны) (интенсивность и тип колебания), $см^{-1}$ (мкм)
C—F	1000—1100 (10,00—9,09) (с.)
CF_2, CF_3	1350—1200 (7,41—8,33) (оч. с., асим.)
	1200—1100 (8,33—9,09) (оч. с., сим.)
=CF, ArF	1250—1100 (8,00—9,09) (оч. с.)
C—Cl	850—800 (11,76—20,00) (ср.)

Продолжение

Связь или соединение	Частота (длина волны) (интенсивность и тип колебания), см$^{-1}$ (мкм)
C—Cl$_x$ (x=2—4)	~800—850
ArCl	~1100 (9,09) (ср.)
C—Br	680—500 (14,71—20,00) (ср.)
C—I	500—200 (20,00—50,00) (ср.)

м. Карбонилсодержащие соединения

Вообще говоря, частоты колебаний ν(C=O) зависят от того, в какой фазе и в каком растворителе находится вещество, и убывают в последовательности: паровая фаза > в гексане > в CCl_4 (CS_2) > в $CHCl_3$ (например, для $CH_3COC_6H_5$ эти частоты соответственно равны 1709, 1697, 1692, 1683 см$^{-1}$); частоты колебаний в $CHCl_3$ могут оказаться примерно на 10—20 см$^{-1}$ ниже, чем в CCl_4. Частоты колебаний веществ в KBr и других матричных фазах зависят от структуры кристалла (это в особенности относится к амидам), а также от наличия водородной связи (у кислот, первичных и вторичных амидов, имидов, мочевины и ее производных и т. д.). В этих случаях полосы поглощения часто смещаются к более низким $\tilde{\nu}$ на величину 30—40 см$^{-1}$ или более по сравнению с соответствующими значениями для разбавленных растворов в $CHCl_3$. Для более концентрированных растворов частоты принимают промежуточные значения в пределах этого сдвига. В результате сопряжения частоты колебаний ν(C=O) понижаются примерно на 30 см$^{-1}$ при сопряжении с одной связью C=C (или арильным циклом) и еще на 15 см$^{-1}$ при сопряжении с двумя двойными связями; дальнейшее сопряжение почти не приводит к сдвигам частот. В этих случаях интенсивность полосы колебания ν(C=C) повышается и эта полоса расширяется по сравнению с соединениями, в которых отсутствует сопряжение. *Водородная связь* также понижает частоту ν(C=O), как, например, в оксикетонах, β-дикето- (енольных) структурах, *о*-амино- или *о*-оксиарилкетонах и т. д.; сдвиги $\Delta\tilde{\nu}$ для слабой, средней и сильной H-связи составляют соответственно < 10, 10—50 и 50—150 см$^{-1}$.

Алкильное замещение в α-положении к карбонильной группе приводит к понижению частоты ν(C=O) примерно от 4 до 5 см$^{-1}$ на одну группу. Например, для разбавленных растворов в CCl_4: $(CH_3CH_2)_2CO$ 1720; $[(CH_3)_2CH]_2CO$ 1712; $CH_3COC(CH_3)_3$ 1711; $\{(CH_3)_3C]_2CO$ 1688. Следует, однако, отметить, что частота ν(C=O) равна для циклогексанона 1717 см$^{-1}$; для 2,6-диметилциклогексанона 1717 см$^{-1}$, но для 2,2,6- и 2,2,6,6-тетраметилциклогексанона 1708 и 1698 см$^{-1}$ соответственно. Отметим также, что подобные α-эффекты возникают для эфирного кислорода в сложных эфирах и лактонах [ср., например, для $C_6H_5CO_2CH_2CH_3$ 1724 см$^{-1}$; для $C_6H_5CO_2CH(CH_3)_2$ 1720 см$^{-1}$; для $C_6H_5CO_2C(CH_3)_3$ 1717 см$^{-1}$], а не только для α-положения карбонильной группы. Кроме того, *замещение* α-водорода на галоген (Cl или Br) в узловой плоскости карбонильной группы (например, с образованием экваториального 2-хлорциклогексанона) вызывает *повышение* частоты ν(C=O) на 15—20 см$^{-1}$ (на ~10 см$^{-1}$ для I); аксиальное замещение (параллельно π-связи C=O) не оказывает почти никакого эффекта. (Аналогичные эффекты в УФ-спектрах описаны в разд. IV.Б.1.)

Сводные табл. 105—109 для простых систем составлены по данным из множества источников, в особенности [1, б; 1, д; 4; 7; 8].

Волновые числа (длины волн) валентных колебаний карбонильной группы

Тип соединения	Ациклический аналог	
	формула	ν, $см^{-1}$ (λ, мкм)
Кетон[а]	CH_3COCH_3	1719 (5,82)
Лактон	$CH_3CO_2CH_3$	1750 (5,71)
Ангидрид[б]	$(CH_3CO)_2O$	1832, 1762 (5,46, 5,68)
Лактам (N—H)	$CH_3CONHCH_3$	1700 (5,88)
Лактам ($N—CH_3$)	$CH_3CON(CH_3)_2$	1653 (6,05)
Лактам ($N—COCH_3$)	$(CH_3CO)_2NCH_3$	1706 (5,86)
Имид (N—H)[б]	$(CH_3CO)_2NH$	1748, 1721[к] (5,72, 5,81)
Имид ($N—CH_3$)[б]	$(CH_3CO)_2NCH_3$	1706 (5,86)
Карбонат	$(RO)_2CO$	1740 (5,75)
Мочевина (N—H)	$(RNH)_2CO$	1717 (сл.), 1695 (5,82, 5,90)
Уретан (N—H) (карбамат)	$RNHCO_2C_2H_5$	1735 (5,76)

[а] ν(CO) для циклических кетонов большего размера: 1706 ($n=7$), 1704 ($n=8$), 1700 ($n=9$); затем
[б] В ациклических соединениях обычно более интенсивна полоса с большей частотой, а для
[в] Растворитель не указан. См. [14].
[г] Для малеинового ангидрида 1865, 1784 $см^{-1}$; для фталевого ангидрида 1854, 1779 $см^{-1}$.
[д] N—*трет*-Bu; неразбавленное вещество.
[е] N—*трет*-Bu; раствор в $CHCl_3$.
[ж] Для 7-членного цикла (капролактам).
[з] Для неразбавленного вещества 1735, 1685 $см^{-1}$.
[и] Для неразбавленного вещества 1686 $см^{-1}$.
[к] Имеется третий пик при 1698 $см^{-1}$.
[л] В спектре КР полоса при 1824 $см^{-1}$.
[м] Кроме того, полоса при 1780 $см^{-1}$ (оч. сл.). Для имида малеиновой кислоты 1790, 1710 $см^{-1}$;
[н] В CH_2Cl_2; частота зависит от С-заместителя. Наблюдаются также слабые полосы при 1810 и см. в работе [17].
[о] Ди-*трет*-бутилпроизводное.
[п] В таблетке KBr 1681 $см^{-1}$. Для неразбавленного N-алкилпроизводного или в таблетке KBr
[р] В таблетке KBr 1692 $см^{-1}$.
[с] Для неразбавленного вещества 1750 $см^{-1}$, в таблетке KBr 1741 $см^{-1}$. Для 1,3-тиазолидин-2-она
[т] В нуйоловой пасте 1667 $см^{-1}$ (шир., с несколькими пиками).

Таблица 105

для алифатических циклических соединений (разбавленные растворы в CCl_4)

ν (C=O) для *n*-членного цикла			
n=3	*n*=4	*n*=5	*n*=6
1820 (5,49)	1780 (5,62)	1745 (5,73)	1717 (5,82)
	1841 (5,43)	1775 (5,63)	1750 (5,71)
	1824, 1760 [в] (5,48, 5,68)	1871, 1795 [г] (5,34, 5,57)	1821, 1774 (5,49, 5,64)
	1772 (5,64)	1716 (5,83)	1690 (5,92)
1835 [д] (5,45)	1750 [е] (5,71)	1698 (5,89)	1752 [ж] (5,71)
		1745, 1702 [з] (5,73, 5,88)	1701 [и] (5,88)
	1761 [л] (5,68)	1753, 1727 [м] (5,70, 5,79)	1710, 1700 (5,85, 5,88)
	1735—1750 [н] (5,76, 5,71)	1721, 1705 (5,81, 5,87)	1729, 1686 (5,78, 5,93)
		1819 (5,50)	1771 (5,65)
1880, 1862 [о] (5,32, 5,37)		1735 (сл.), 1718 [п] (5,76, 5,82)	1718 [р] (5,82)
		1783 [с] (5,61)	1743 [т] (5,74)

ν (CO) постепенно возрастают, достигая снова значения, соответствующего 6-членному циклу.
циклических С-дизамещенных соединений наоборот.

для имида фталевой кислоты 1775, 1735 $см^{-1}$.
1890 $см^{-1}$ [15]. В нуйоле 1740—1720 $см^{-1}$ [16]. Дополнительные данные по имидам малоновой кислоты

1667 $см^{-1}$.

(в CCl_4) 1645 $см^{-1}$.

Таблица 105а

Тип соединения	Волновое число (длина волны), см$^{-1}$ (мкм)	Примечания
Альдегиды, ν(C=O) (с.)		
Алкильные	1725 (5,80)	Характеристическая частота колебания ν(C—H) для альдегидов: 2720 см$^{-1}$ (3,67 мкм) (ср.) и комбинационная полоса при 2820 см$^{-1}$ (3,55 мкм) (ср.). Водородная связь сильно влияет на колебание ν(C=O) [например, для салицилового альдегида 1666 см$^{-1}$ (6,0 мкм)]. Для CCl_3CHO частота ν(C=O) равна 1768 (5,65)
α, β-Ненасыщенные	1685 (5,94)	
α,β,γ,δ-Ненасыщенные	1675 (5,97)	
Арильные	1700 (5,88)	
Кетоны (RCOR′); ν(C=O) (с.)		
R = R′ = алкил	1720—1710 (5,81—5,85)	Для соединений типа *s-цис* колебание ν(C=C) может иметь частоту ниже 1600 см$^{-1}$; его интенсивность в этом случае повышена и сравнима с интенсивностью колебания ν(C=O), которое само по себе менее интенсивно, чем в соединениях типа *s-транс*; в последних, однако, не происходит усиления интенсивности колебаний ν(C=C) Во всех соединениях рассматриваемого класса наблюдаются деформационные колебания C—CO—C и валентные колебания C—CO: в алифатических кетонах при 1200—1100 см$^{-1}$ (8,33—9,09 мкм), в ароматических при 1300—1200 см$^{-1}$ (7,70—8,33 мкм). Оба эти колебания обладают средней интенсивностью и могут проявляться в виде одной или нескольких полос. В бициклических кетонах (например, в [2,2,1]-7-оне и т. п.) имеются напряжения и поглощение наблюдается при частотах более 1750 см$^{-1}$
R = алкил, R′ = арил	1690 (5,93)	
R = алкил, R′ = циклопропил	1695 (5,90)	
R = алкил, R′ = α, β-ненасыщенное	1675 (5,97)	
R = R′ = арил	1665 (6,01)	
R = R′ = α, β-ненасыщенное	1665 (6,01)	
R = алкил, R′ = α,β,γ,δ-ненасыщенное	1665 (6,01)	
α-Дикетоны (—CO—CO—); ν(C=O)		
s-транс (ациклические)	1720—1705 (5,81—5,87) (асим.)	

s-цис (циклические)		
с 6-членным циклом	1760, 1730 (5,68, 5,78)	
с 5-членным циклом	1775, 1760 (5,63, 5,68)	
Енольная форма [C=C(OH)—CO—]	1675 (5,97) [колебание ν (C=C) 1650 (6,06) (с.)]	
Трополон	1600 (6,25)	
Тропон	1650 (6,06)	

1,3-Дикетоны, ν (C=O)

Кето-форма	~1720 (5,81)	
«Свободная» енольная форма	1650 (6,06)	Обе енольные формы имеют колебание ν (C=C) при ~1600 см$^{-1}$ (6,25 мкм), настолько же интенсивное, как колебание ν (C=O)
Енольная форма с внутренней Н-связью	1615—1600 (6,19—6,25)	

Хиноны (1,2- и 1,4-); ν (C=O)

С 6-членным циклом	1690—1660 (5,92—6,02)	Для 1,4-хинонов может наблюдаться более одной полосы (ферми-резонанс). Если карбонильные группы относятся к различным циклам (расширенное сопряжение), колебания происходят в диапазоне 1660—1635 см$^{-1}$ (6,02—6,12 мкм). При наличии внутренней Н-связи от *пери*-группы OH (например, в 1-окси-9,10-антрахиноне) $\tilde{\nu}$ ~ 1630 см$^{-1}$ (6,13 мкм)
С 5-членным циклом (аценафтен)	1720—1700 (5,81—5,88)	

Карбоновые кислоты (в большинстве случаев в димерном состоянии)

Алифатические		
мономеры	1765—1750 (5,67—5,71)	ν (C=O) (оч. с.)
	3550 (2,82)	ν (O—H) (ср.)
Н-связанные димеры	1720—1710 (5,81—5,85)	ν (C=O) (оч. с.)
	3000—2500 (3,33—4,00)	ν (O—H) шир. группа небольших полос
	1420 (7,04)	Комбинационные полосы (ср.)
	1300—1200 (7,69—8,33)	
	920—860 (10,87—11,63)	δ (O—H) (ср., шир.)

Продолжение

Тип соединения	Волновое число (длина волны), $см^{-1}$ (мкм)	Примечания
Ароматические, винильные		
мономеры	1720 (5,81)	ν (C=O) (оч. с.)
димеры	1690 (5,92)	ν (C=O) (оч. с.)
α-Галогензамещенные	Сдвиги + (10—20) $см^{-1}$ (Br, Cl);	+50 (CF_3)
Карбоксилат-ион $[RCO_2^-]$	1610—1550 (6,06—6,45);	$\nu_{асим}$ (оч. с.)
	1400 (7,15)	$\nu_{сим}$ (с.)
	Галогенангидриды карбоновых кислот (RCOCl), ν (C=O) (с.)	
R — алкил	1810—1790 (5,53—5,59)	Частоты для RCOBr несколько больше, а для RCOI меньше, чем для RCOCl; для RCOF (в парах) ν (C=O) ~ 1870 $см^{-1}$ (5,35 мкм)
R — арил или α, β-ненасыщенная группа	1780—1750 (5,62—5,71) 1750—1700 (5,71—5,88) (сл.) (1 или 2 дополнительные полосы)	
	Ангидриды карбоновых кислот (и диацилперекиси), ν (C=O)	
Алифатические	1830—1810 (5,46—5,53) (асим.) 1770—1750 (5,65—5,71) (сим.)	Данные о циклических соединениях приведены в табл. 105. Во всех случаях полоса с более низкой частотой (сим.) менее интенсивна, чем полоса с более высокой частотой (асим.) ν (C—O—C) (с.) 1300—1050 $см^{-1}$ (7,69—9,52 мкм); при наличии сопряжения диапазон $\bar{\nu}$ смещается в сторону высоких частот
Ароматические, винильные	1795—1775 (5,57—5,63) (асим.) 1735—1715 (5,76—5,83) (сим.)	
RC(=O)—O—O—C(=O)R		
R — алифатический радикал	1820—1810 (5,49—5,52) (асим.) 1795—1785 (5,57—5,60) (сим.)	
R — арильный радикал	1805—1780 (5,54—5,62) (асим.) 1780—1760 (5,62—5,68) (сим.)	

Таблица 106

Сложные эфиры и лактоны [a]

RCO_2R': R	R′	ν(C=O) (с.), см$^{-1}$ (мкм)	ν(C—O—C) (оч. с., шир.), см$^{-1}$ (мкм)
Алкил	Алкил	1745 (5,73)	1275—1030 (7,85—8,70) (две полосы)
H	Алкил	1735 (5,76)	1185 (8,44); 1160 (8,62)
CH_3	Алкил	1745 (5,73)	1245 (8,03)
Арил, винил	Алкил	1725—1715 (5,80—5,83)	1300—1250 (7,69—8,00) 1200—1100 (8,33—9,09)
Фталаты	Алкил	1780 (5,62)	1120 (8,93), 1070 (9,35)
Алкил	Арил, винил	1770—1755 (5,65—5,70)	1210 (8,26); ν(C=C) (винил) 1690—1650 (5,92—6,06)
Арил, винил	Арил, винил	1735 (5,76)	1260 (7,94), 1200 (8,33) (бензоаты)
—C(=O)—	Алкил	1745 (5,73)	
—C(=O)—C—	Алкил	1650 (6,06) (в енолах оч. с., в кетонах остается без изменений)	ν(C=C) 1630 (6,14) (оч. с., шир.)
α-Пироны		1740—1720 (5,75—5,81) (расщепленная; высокочастотная полоса сильнее)	ν(C=C) 1650—1620 (6,06—6,17), 1570—1540 (6,37—6,49)
γ-Пироны		1680—1650 (5,95—6,06) (иногда расщепленная)	ν(C=C) 1650—1600 (6,06—6,25), 1590—1560 (6,29—6,41)
(лактон: O, C=O, C_n)	$n = 1$	1800 (5,56)	ν(C=C) 1660 (6,02)
	$n = 2$	1760 (5,68)	ν(C=C) 1685 (5,93)

[a] См. также табл. 105.

Таблица 107

Амиды и лактамы [а, б]

Тип соединения	ν(N—H) (ср.), см$^{-1}$ (мкм)		Полоса амид I, ν(C=O) (с.), см$^{-1}$ (мкм)		Полоса амид II, δ(N—H), (с.), см$^{-1}$ (мкм)	
	свободная форма	ассоциированная форма	свободная форма	ассоциированная форма	свободная форма	ассоциированная форма
$-CONH_2$ (алифатич.) [в]	3520, 3400 (2,84, 2,94)	3200—3050 (3,12—3,28) (несколько полос)	1690 (5,92)	1650 (6,06)	1600 (6,25)	1640 (6,10)
$-CONHR$ (алифатич.) [г]	3440 (2,91)	3300 (3,03)	1680 (5,95)	1640 (6,10)	1530 (6,54) 1260 (7,94)	1570 (6,37) 1300 (7,69)
$-CONR_2$ (алифатич.) [д]	—	—	1650 (6,06) Не слишком чувствительна к фазе или концентрации		—	—
Лактамы (N—H)	3440 (2,91)	3175 (3,15) (для димера), 3070 (3,26) (для сильно ассоциированного вещества)	См. табл. 105			
α-Пиридоны	3400 (2,94)	3200—2400 (3,12—4,17) (несколько полос)	1690—1650 (5,92—6,06)	$\tilde{\nu}$ несколько ниже, чем в свободной форме	Аналогично α-хинолонам	
γ-Пиридоны	3400 (2,94)	3200—2400 (3,12—4,17) (несколько полос)	1650—1630 (6,06—6,13)	1550 (6,45) (в табл. KBr)	Аналогично γ-хинолонам	

[а] См. также табл. 105.

[б] При оттягивании электронов или наличии ненасыщенных групп у атома N (в галогензамещенных, винильных, арильных производных), а также для C=C—CON частота полосы амид I *повышается* на ~15 см$^{-1}$; для C=C—CON—C=C частота этой полосы *понижается на* ~15 см$^{-1}$. Для винилогов ряда амидов (C—CO—C=C—N) частота колебания ν(C=O) на 30—40 см$^{-1}$ ниже, чем обычно. Спектры амидов в твердом состоянии (матричные спектры) очень чувствительны к кристаллической структуре; при наличии связей N—H всегда наблюдается ассоциация.

[в] Полоса амид III, [ν(C—N)]—при 1420—1405 см$^{-1}$ (7,04—7,12 мкм).

[г] Полосы амид II и амид III перекрываются.

[д] Полосы амид II и амид III отсутствуют.

Таблица 108

Имиды [7, 10] [a]

RCO—NX—COR′			ν(C=O), см$^{-1}$ (мкм)	Растворитель
R	R′	X		
CH_3	Алкил	H [б]	1745, 1715 (5,73, 5,83) (с., ср.)	KBr
CH_3	Алкил	Алкил	1705, 1690 (5,87, 5,92) (с., сл.)	CCl_4
Арил, винил	Алкил	H [б]	1740, 1700 (5,75, 5,88) (сл., с.)	KBr
			1730, 1700 (5,78, 5,88) (сл., с.)	$CHCl_3$
Арил	Арил	Арил′	1670 (5,99) (с.) (2 полосы для O_2N—арил)	$CHCl_3$
			1680, 1645	Нуйол
Арил	Арил	ArCO	1730—1690 (5,78—5,92) (с.)	$CHCl_3$
—$(CH_2)_2$—		Алкил	1760, 1690 (5,68, 5,92) (ср., с.)	KBr
—$(CH_2)_2$—		ArCO	1780, 1720, 1680 (5,62, 5,81, 5,95) (сл., ср., с.)	$CHCl_3$
—$(CH_2)_2$—		Винил, арил	1780, 1720 (5,62, 5,81) (сл., с.)	$CHCl_3$
O, O, C_n, N, R		R = алкил	1730, 1690 (5,78, 5,92) (сл., с.)	CCl_4 } n = 3, 4
		R = арил	1690 (5,92) (с.)	CCl_4 } n = 3, 4

[a] См. также табл. 105.
[б] При X = H ν(N—H) наблюдается при 3400 см$^{-1}$ (2,94 мкм) (сл.) и является весьма характеристичной полосой (нечувствительной к растворителю).

Таблица 109

Другие карбонилсодержащие соединения [a]

Тип соединения	ν(C=O), см$^{-1}$ (мкм)
RNHCONHR (производные мочевины)	1660 (6,02)
N, N′-диарилпроизводные (в твердом состоянии)	1640 (6,00) (шир.)
RCONHNHCOR	1740—1700 (5,75—5,89)
	1707—1683 (5,86—5,94)
RCONHOH (гидроксамовые кислоты)	
алкилпроизводные (в твердом состоянии)	1640 (6,00)
ROCON< (карбаматы, в $CHCl_3$) [б]	
N-алифатические	
первичные (NH_2)	1728—1722 (5,79—5,81)
вторичные	1722—1705 (5,81—5,86)
третичные	1691—1683 (5,91—5,94)
N-ароматические вторичные	1739—1719 (5,75—5,82)
ROCOCl (хлорформиаты)	
R = алкил	1780—1775 (5,62—5,63)
R = арил	1785 (5,60)
R_2NCOCl (карбамоилхлориды)	
R = алкил, R′ = арил	1745—1739 (5,73—5,75)
$(RO)_2CO$ (карбонаты) [в]	
R = R′ = алкил	1740 (5,75)
R = R′ = арил	1815—1775 (5,51—5,63)
R = алкил, R′ = арил	1787—1757 (5,60—5,69)

[a] См. также табл. 105.
[б] В первичных и вторичных уретанах наблюдаются типичные полосы амид ν(N—H) и амид II.
[в] Все соединения этого класса имеют ν(C—O) 1250 см$^{-1}$ (8,00 мкм) (с.).

н. Соединения кремния, германия и олова (табл. 110)

Таблица 110

Тип связи	Волновое число, см$^{-1}$ (мкм)
Si—H [а]	2250—2150 (4,44—4,65) ν (с.)
	900—800 (11,11—12,50) δ (с.)
SiH_2 [а]	980—930 (10,20—10,75) δ (с.)
SiH_3 [а, б]	960—900 (10,42—11,11) δ (с.)
$Si—CH_3$	800 (12,50) ν (с.)
	1260 (7,93) δ (оч. с., узк.)
$Si(CH_3)_2$	820—800 (12,19—12,50) ν (с.)
	1260 (7,93) δ (оч. с., шир.)
$Si(CH_3)_3$	840 и 755 (11,90 и 13,25) ν (с.)
	1260 (7,93) δ (с.)
$R_3Si—COR'$	1620 (6,17) ν (C=O)
$Si—C_6H_5$	1630 (6,13) 1430 (7,00) ν (C—C)
	1125 (8,89) (оч. с.) [дублет для $(C_6H_5)_2Si$]
Si—OH	3700—3650 (2,70—2,74) ν (OH) (ср.) (для свободной формы)
	3400—3200 (2,94—3,13) ν (OH) (ср.) (для ассоциированной формы)
	870—820 (11,49—12,20) δ (OH)
Si—O—R	
R = H	910—830 (11,00—12,05) ν (Si—O) (с.)
R = алкил	1100—1050 (9,09—9,52) (оч. с. дублет для Et) ν (Si—O) (с.)
R = арил	970—920 (10,31—10,87) ν (Si—O) (с.)
R = Si	1100—1000 (9,09—10,00) ν (Si—O) (с.)
Si—Cl	< 670 (14,92)
Si—F	1000—800 (10,00—12,50) (с.)
SiF_2	943—910 (10,60—11,00) (с.); 910—870 (11,00—11,50) (ср.)
SiF_3	980—945 (10,20—10,58) (с.); 910—860 (11,00—11,63) (ср.)
Ge—H	2080—2050 (4,81—4,88)
Sn—H	1850—1800 (5,40—5,56)

[а] Электроотрицательные группы на атоме Si повышают частоту колебаний ν(Si—H) до 2225 см$^{-1}$ и выше.

[б] Две полосы.

о. Соединения фосфора (табл. 111)

Таблица 111

Тип связи	Волновое число, см$^{-1}$ (мкм)
P—H	2450—2300 (4,08—4,35) ν (ср.)
	~ 1250—1000 (8,00—10,00) δ (оч. сл.)
PH_2	1090—1080 (9,19—9,26) δ (ср.)
P—OR	
R = H	2700—2600 (3,70—3,85) ν (OH) (ассоциров., шир., с.)
R = алкил	1050—1000 (9,52—10,00) ν (P—O) (с.)
R = арил	1260—1160 (7,94—8,62) ν (P—O),
	950—875 (10,53—11,42) ν (C—O)
R = P	970—900 (9,52—11,11)
P=O [а]	ν (с.)
$(RO)_3PO$	
R = алкил	1286—1258 (7,78—7,95)
R = арил	1314—1290 (7,61—7,75)
OH при α-C	1240—1180 (8,06—8,47)
$X(RO)_2PO$	
X = аминогруппа, галоген, оксигруппа и т. д.	1300—1250 (7,69—8,00)
R_3PO	
R = алкил	1180—1100 (8,48—9,09)
R = арил	1145—1100 (8,73—9,09)
R_2XPO	
R = алкил; X = O—(алкил), OH, Cl, S—(алкил)	1220—1140 (8,20—8,77)
P=S	800—650 (12,50—15,38) (сл.)
P—N	960 (10,42) ν (ср.)

[а] Данные в основном для конденсированных фаз — тонких пленок неразбавленного вещества, в матрицах.

п. Соединения серы и селена (табл. 112)

Таблица 112

Связь или соединение		Волновое число, см$^{-1}$ (мкм)	Примечание
S—H			Н-связь приводит к небольшим сдвигам
Se—H		2300—2280 (4,35—4,39) ν	
S—R (R = арил, винил)		~ 600 (16,67) (ср.)	Неразбавленное вещество При R = алкил или S эта полоса очень слабая
S—CH_3		1325 (7,55) δ (CH) (ср.)	
RR′C=S		ν (C=S) (ср.)	
R	R′		
Арил	Арил	1225—1200 (8,16—8,33)	Алкилпроизводные существуют в виде тримерных сульфидов
Алкил, арил	S—R″	1225—1190 (8,16—8,40)	Сложные тиоэфиры
S—R″	S—R″	1100—1060 (9,09—9,36)	Тиокарбонаты
S—(алкил)	O—(алкил)	1070—1020 (9,35—9,80)	
		~1125 (8,89)	
		1225 (8,16)	
Алкил, арил (включая тиолактамы)	N<	1570—1400 (6,37—7,15) 1420—1260 (7,04—7,93) 1140—940 (8,77—10,64)	Подобны полосам амид I, II и III
Алкил, арил	Cl	1235—1225 (8,10—8,16)	

Продолжение

Связь или соединение		Волновое число, $см^{-1}$ (мкм)	Примечание
R—SO—R′		ν (S=O) (с.)	
R	R′		
Алкил (сульфоксиды)	Алкил	1060—1040 (9,43—9,62)	Диметилпроизводное 1070, диэтилпроизводное 1066
			Сопряжение понижает частоту на 10—20 $см^{-1}$ (в арил- или винилпроизводных)
Алкил, арил	S—(алкил), арил	1108—1095 (9,02—9,12)	Тиосульфоксиды
Алкил, арил	OH	1090 (9,17)	Сульфиновая кислота
Алкил	O—(алкил)	1130 (8,85)	Сульфинаты
O—(алкил)	O—(алкил)	1200 (8,33)	Сульфиты
O—(арил)	O—(арил)	1245 (8,03)	Сульфиты
$R—SO_2—R'$		ν (S=O) (с., асим., сим.)	
R	R′		
Алкил	Алкил	1340—1300 (7,46—7,69), 1150—1135 (8,70—8,81)	
Алкил	Арил	1335—1325 (7,49—7,55), 1160—1150 (8,62—8,70)	
Арил	Арил	1360—1335 (7,35—7,49), 1170—1160 (8,55—8,62)	
Алкил, арил	OH	1350—1340 (7,41—7,46), 1165—1150 (8,59—8,70)	Для безводных веществ
Гидраты сульфокислот, а также их соли RSO_3^-		1250—1150, 1100—1000	
Алкил, арил	O—(алкил), арил	1380—1340 (7,24—7,46), 1195—1170 (8,37—8,55)	
O—(алкил), арил	O—(алкил), арил	1420—1380 (7,04—7,24), 1200—1150 (8,33—8,70)	
Алкил, арил	N<	1360—1330 (7,35—7,52), 1180—1160 (8,47—8,62)	
NR_2	NR_2	1320 (7,58) 1145 (8,73)	
Алкил, арил	Cl	1390—1360 (7,20—7,35), 1185—1170 (8,44—8,55)	

р. Неорганические ионы (табл. 113)

Таблица 113 [a]

Соединение	Волновое число, см$^{-1}$ (мкм)
NH_4^+	3300—3030 (3,03—3,30) (оч. с.)
	1430—1390 (7,00—7,20) (с.)
CN^-, SCN^-, NCO^-	2200—2000 (4,55—5,00) (с.)
CO_3^{2-}	1450—1410 (6,90—7,09) (с.)
	880—860 (11,36—11,63) (ср.)
NO_2^-	1250—1230 (8,00—8,13) (оч. с.)
	840—800 (11,90—12,50) (сл.)
NO_3^-	1380—1350 (7,25—7,42) (оч. с.)
	840—815 (11,90—12,27) (ср.)
Силикаты	1100—900 (9,09—11,11) (с.)
SO_3^{2-}	990—930 (10,10—10,75) (ср.)
	680—620 (14,70—16,13) (оч. с.)
SO_4^{2-}	1130—1080 (8,85—9,26) (оч. с.)
	680—610 (14,70—16,39) (с.)
HSO_4^-	1200—1050 (8,33—9,52) (две полосы, ср.)
	870—850 (11,49—11,76) (ср.)
	600—570 (16,67—17,53) (с.)
PO_4^{3-}	1025—1000 (9,76—10,00) (две полосы, с.)
HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$	1100—1000 (9,09—10,00) (с.)
	1000—800 (10,00—12,50) (ср.)

[a] Спектры веществ в твердой фазе. По данным [1, г; 4]. Современные данные по ИК-спектрам неорганических соединений можно найти в монографии [1, ж].

IV.В. ДАЛЬНЯЯ ИК-ОБЛАСТЬ

Подробные данные о спектрах в дальней ИК-области см. в [9]. В этом разделе приведено несколько диаграмм, на которых в общих чертах указаны диапазоны поглощения различных веществ в дальней ИК-области.

Рис. 32 и 33 воспроизводят данные фирмы «Beckman Instruments, Inc.» (Калифорния, США).

Данные, приведенные на рис. 34 и 35, заимствованы из [18, стр. 6-160—6-163].

Для указания интенсивностей на рис. 34 использованы следующие сокращенные обозначения: п. — переменная, сл. — слабая, ср. — средняя, с. — сильная. Полосы, изображенные пунктирными линиями вблизи 300 см$^{-1}$, могут быть недостоверными.

Данные рис. 36 заимствованы из источников [18, стр. 6-164; 19].

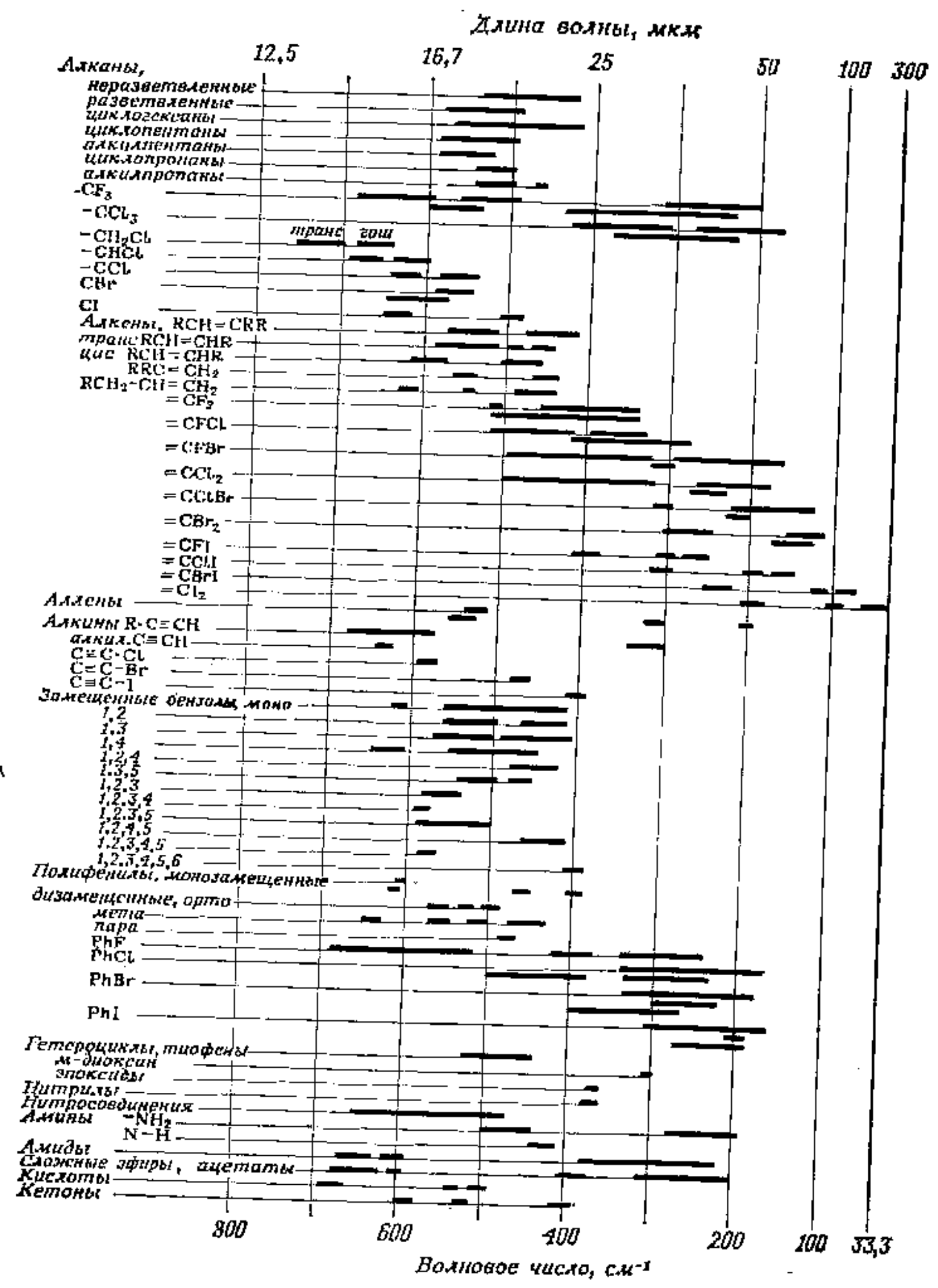


Рис 32. Диапазоны поглощения органических соединений в дальней ИК-области.

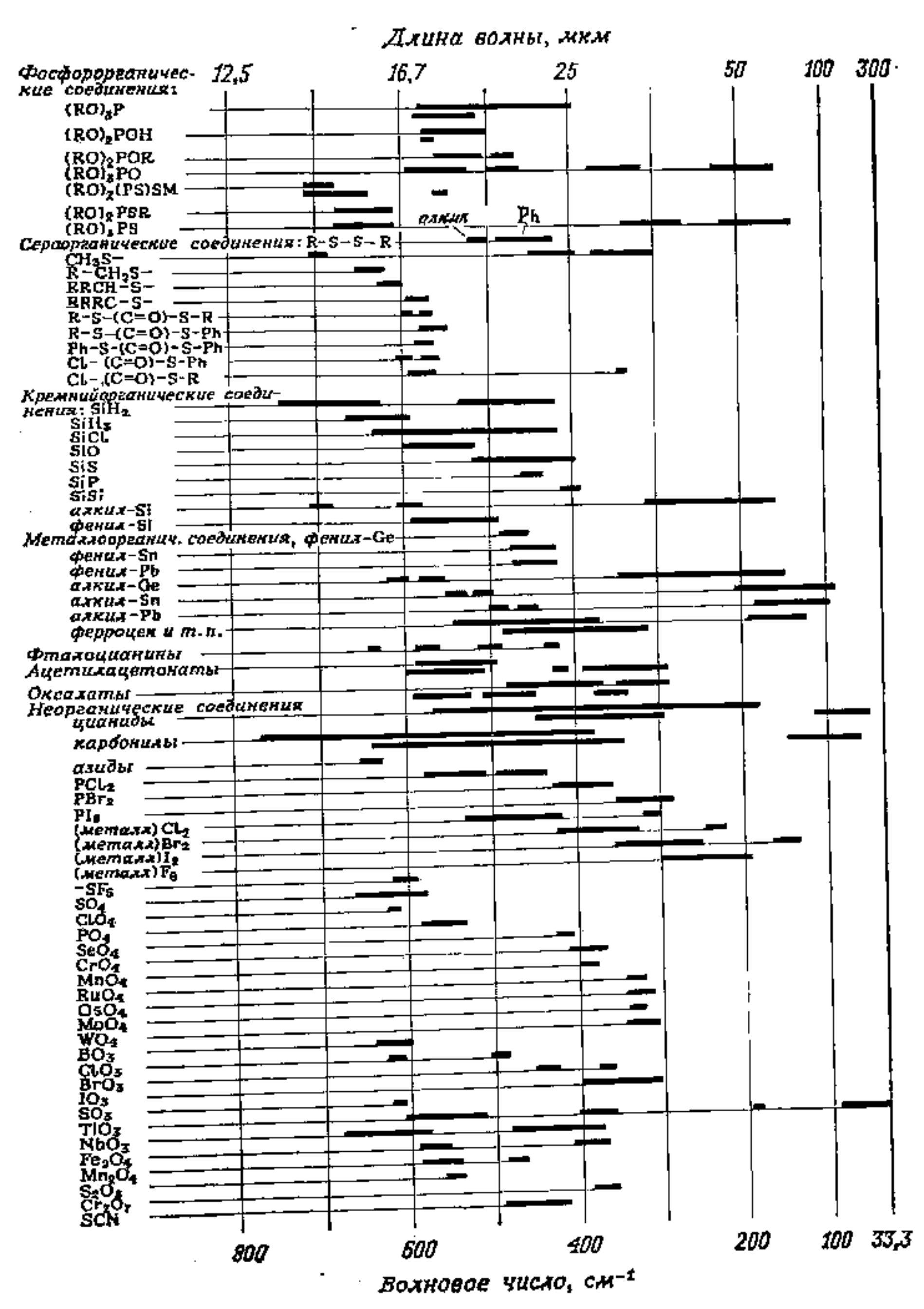
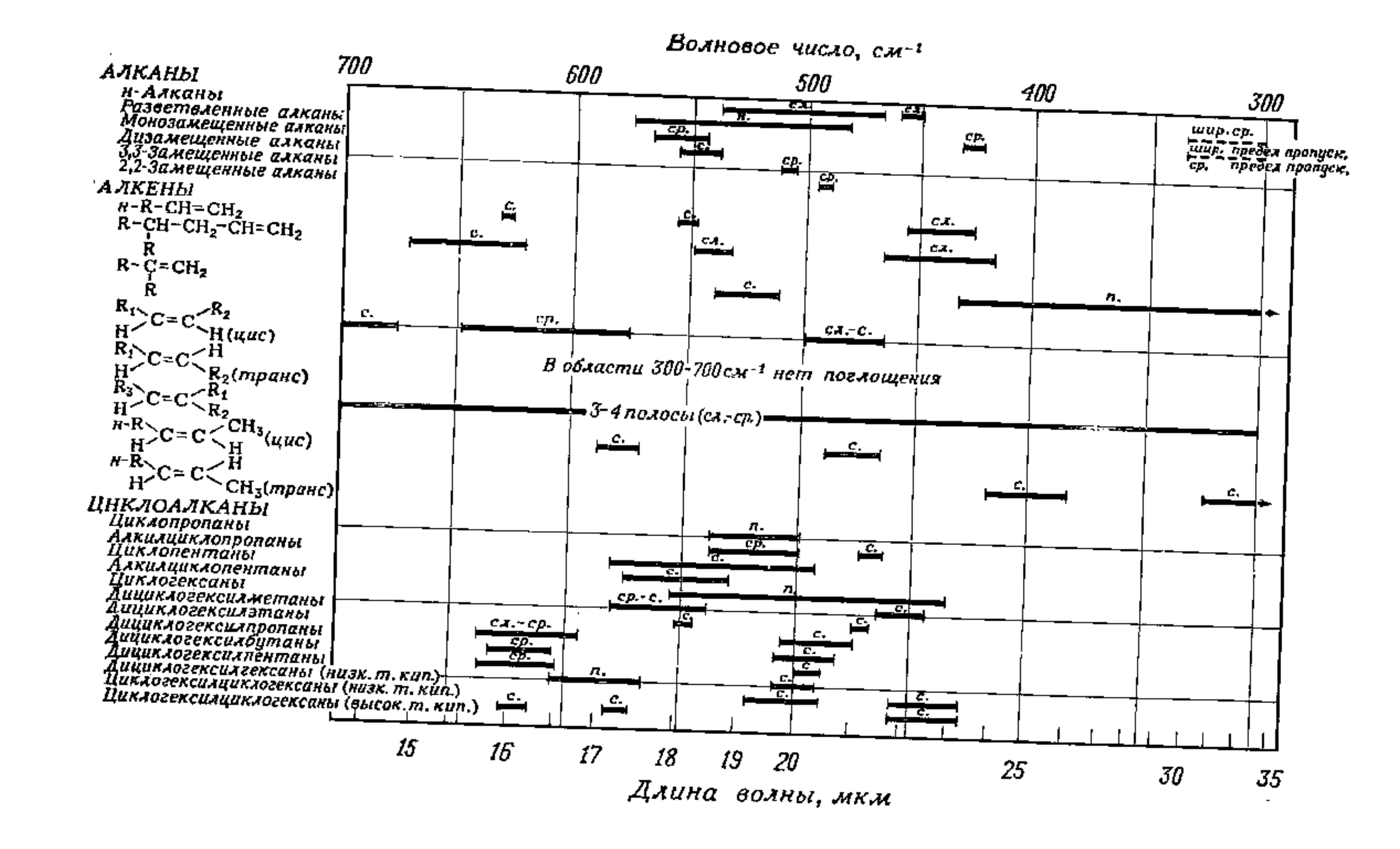


Рис. 33. Диапазоны поглощения элементоорганических и неорганических соединений в дальней ИК-области.


Волновое число, см⁻¹
700
600
500
400
300
АЛКАНЫ
н-Алканы
Разветвленные алканы
Монозамещенные алканы
Дизамещенные алканы
3,3-Замещенные алканы
2,2-Замещенные алканы
АЛКЕНЫ
н-R-CH=CH₂
R-CH-CH₂-CH=CH₂
R
R-C=CH₂
R
R₁ C=C R₂ H H(цис)
R₁ C=C H H R₂(транс)
R₃ C=C R₁ H R₂
н-R C=C CH₃ H H (цис)
н-R C=C H H CH₃(транс)
ЦИКЛОАЛКАНЫ
Циклопропаны
Алкилциклопропаны
Циклопентаны
Алкилциклопентаны
Циклогексаны
Дициклогексилметаны
Дициклогексилэтаны
Дициклогексилпропаны
Дициклогексилбутаны
Дициклогексилпентаны
Дициклогексилгексаны (низк. т. кип.)
Циклогексилциклогексаны (низк. т. кип.)
Циклогексилциклогексаны (высок. т. кип.)
шир. ср.
шир. предел пропуск.
ср. предел пропуск.
В области 300-700 см⁻¹ нет поглощения
3-4 полосы (сл.-ср.)
15
16
17
18
19
20
25
30
35
Длина волны, мкм

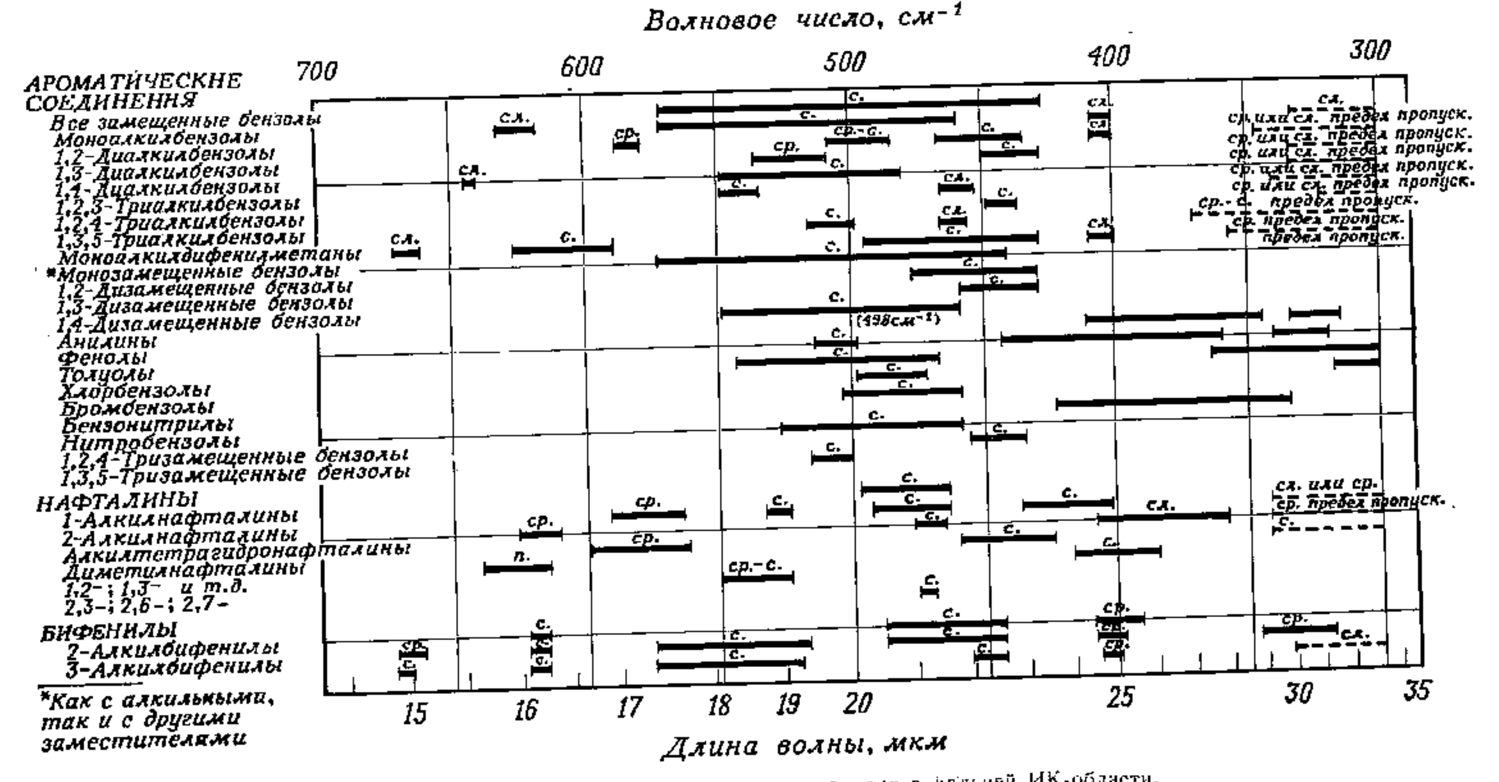
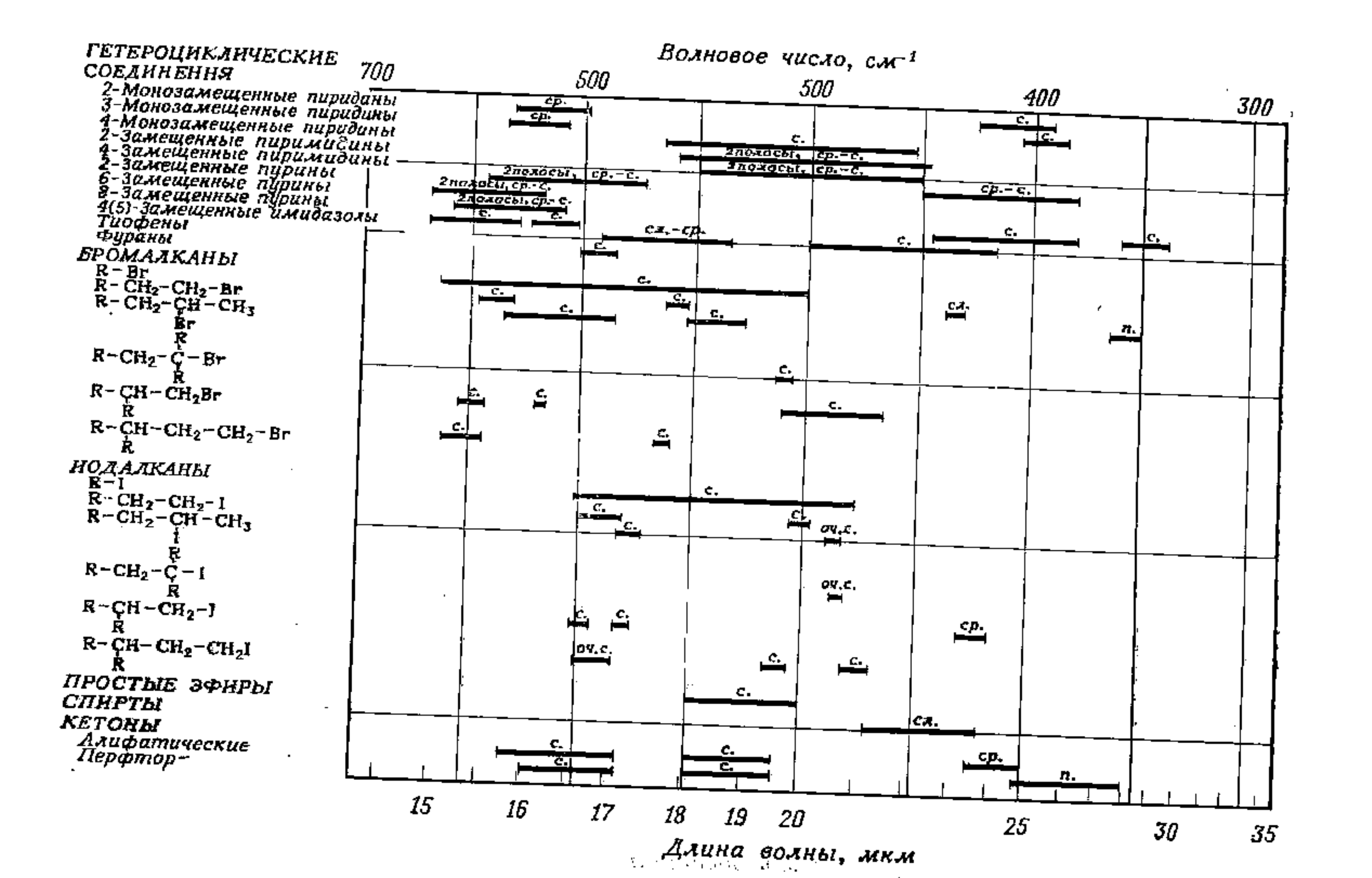


Рис. 34. Диапазоны поглощения углеводородов в дальней ИК-области.


Волновое число, см⁻¹
700
500
500
400
300
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ
2-Монозамещенные пиридины
3-Монозамещенные пиридины
4-Монозамещенные пиридины
2-Замещенные пиримидины
4-Замещенные пиримидины
2-Замещенные пурины
6-Замещенные пурины
8-Замещенные пурины
4(5)-Замещенные имидазолы
Тиофены
Фураны
БРОМАЛКАНЫ
R-Br
R-CH2-CH2-Br
R-CH2-CH(Br)-CH3
R-CH2-C(R)(R)-Br
R-CH(R)-CH2Br
R-CH(R)-CH2-CH2-Br
ИОДАЛКАНЫ
R-I
R-CH2-CH2-I
R-CH2-CH(I)-CH3
R-CH2-C(R)(R)-I
R-CH(R)-CH2-I
R-CH(R)-CH2-CH2I
ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ
СПИРТЫ
КЕТОНЫ
Алифатические
Перфтор-
ср.
с.
сл.
п.
оч.с.
ср.-с.
сл.-ср.
2полосы, ср.-с.
3полосы, ср.-с.
15
16
17
18
19
20
25
30
35
Длина волны, мкм

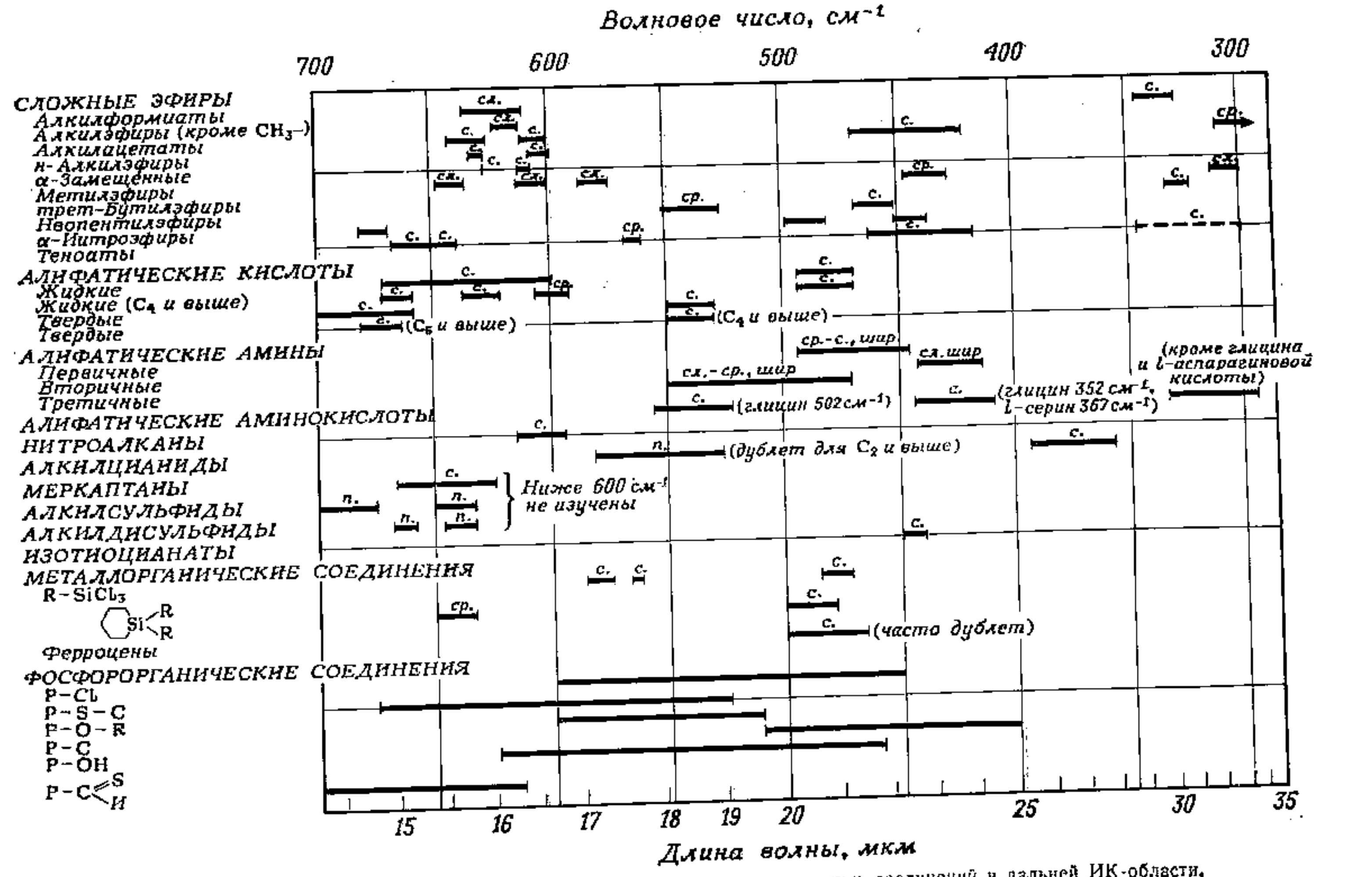


Рис. 35. Диапазоны поглощения гетероциклических и металлоорганических соединений в дальней ИК-области.

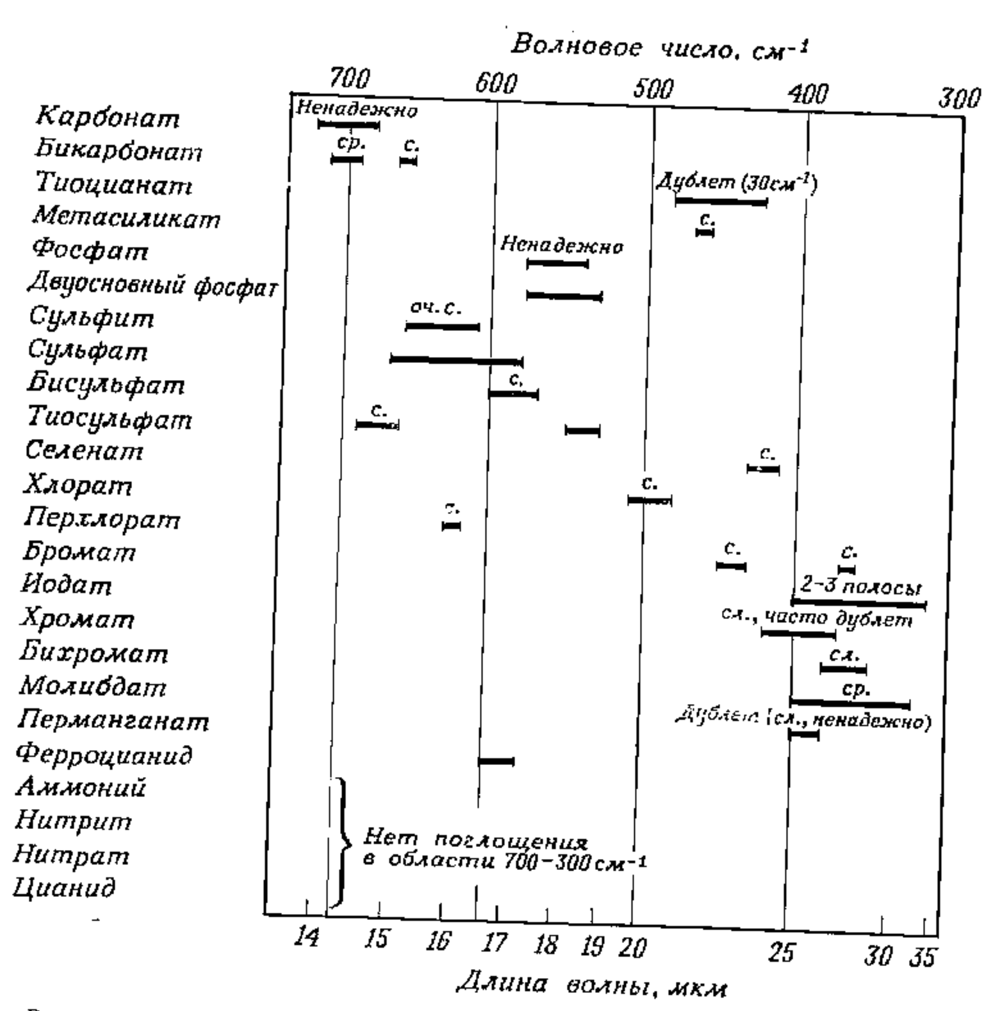


Рис. 36. Диапазоны поглощения неорганических ионов в области от 15 до 35 мкм.

IV.Г. БЛИЖНЯЯ ИК-ОБЛАСТЬ

На рис. 37 указаны диапазоны поглощения и средние значения молярного коэффициента поглощения (в $моль^{-1} \cdot см^{-1}$) для различных классов соединений (функциональных групп), главным образом относящиеся к растворам в CCl_4. Данные заимствованы из работы [20]. Подробности по этому вопросу можно найти также в [11].

Длина волны, мкм: 1,0 1,1 1,2 1,3 1,4 1,5 1,6 1,7 1,8 1,9 2,0 2,1 2,2 2,3 2,4 2,5 2,6 2,7 2,8 2,9 3,0 3,1

Группа	Значения (слева направо)
Винилоксисоединения (-$OCH=CH_2$)	0,8; 0,2
С концевой CH_2-группой / Другие	0,02; 0,3; 0,2-0,5
Концевая группа —CH—CH_2 (эпоксидная, через O)	0,2; 1,2
Концевая группа —CH—CH_2 (циклопропильная, через CH_2)	
Концевая группа ≡CH	1,0; 50
цис-CH=CH—	0,15
>C<(CH_2)(CH_2)>O (оксетан)	
$-CH_3$	0,02; 0,1; 0,3
>CH_2	0,02; 0,1; 0,25
≥C—H	
—CH в ароматических соединениях	0,1; 0,1
—CH в альдегидах	0,5
—CH в формиатах	1,0
$-NH_2$ в аминах ароматических	0,04; 0,2; 1,4; 1,5; 30; 30
$-NH_2$ в аминах алифатических	0,6; 0,7; 1-5; 2
>NH в аминах ароматических	0,5; 20
>NH в аминах алифатических	0,5; 1
$-NH_2$ в амидах	0,7; 0,7; 3; 0,5; 0,5; 100; 100
>NH в амидах	1,3; 0,5; 100
—N<(H)(Ph) в анилидах	0,7; 0,4; 0,9; 0,3; 100
>NH в имидах	
$-NH_2$ в гидразинах	0,5; 0,5
—OH в спиртах	2; (—); 50
—OH в перекисях ароматических	1; 1; 1,3; 30; 30
—OH в перекисях алифатических	2; 0,8; 80
—OH в фенолах свободные	3; 200
—OH в фенолах с внутримолекулярной связью	Переменно; 10-100
—OH в карбоновых кислотах	
—OH в гликолях 1,2	50; 50
—OH в гликолях 1,3	20-50; 70-100
—OH в гликолях 1,4	50-80; 5-10
OH в воде	0,7; 1,2; 30; 7
=NOH в оксимах	200
HCHO (возможно, для гидратов)	
—SH	0,05
>PH	0,2; 3
>C=O	
—C≡N	0,1

Длина волны, мкм

Рис. 37.

IV.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*

1. Среди множества книг, в которых обсуждается ИК-спектроскопия, особенно рекомендуются следующие**: а) *Conley R. T.*, Infrared Spectroscopy, Allyn and Bacon, Boston, 1966; б) *Беллами Л.*, Инфракрасные спектры сложных молекул, М., ИЛ, 1963; Bellamy L. J., Advances in IR Group Frequencies, Methuen, London, 1966, 1968; в) *Pierson R., Fletcher A., Gantz E.*, Catalog of IR Spectra for Qualitative Analysis of Gases, Anal. Chem., **28**, 1218 (1956) (о газах); г) По неорганическим соединениям см. [1, а], а также: *Miller F., Wilkins C.*, Anal. Chem., **24**, 1253 (1952); *Miller F., et al.*, Spectrochim. Acta, **16**, 135 (1960); *Накамото К.*, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966; *Nakamoto K., McCarthy P.*, Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, Wiley, New York, 1968; *Adams D. M.*, Metal-Ligand and Related Vibrations, Arnold, London, 1967 (о неорганических соединениях; см. также п. 1а); д) *Eglinton G.*, in «Physical Methods in Organic Chemistry», J. C. P. Schwarz, Ed., Holden-Day, San Francisco, and Oliver and Boyd Ltd., London, 1965, Ch. 3 (много полезных таблиц и комментариев); е) *Fahrenfort J.*, Spectrochim. Acta, **17**, 698 (1961); Hecht H., Internal Reflectance Spectroscopy, Interscience, New York, 1967; *Wendlandt W.*, Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1968; *Wendlandt W., Hecht H.*, Reflectance Spectroscopy, Interscience, New York, 1966. [О спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО)]; ж) *Nyquist R. A.*, Kagel R. O., Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800—45 cm^{-1}), Academic Press, New York, 1971.
2. *Colthup N. B. et al.*, Introduction to IR and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 1964; *Brandmüller J., Moser H.*, Einführung in die Ramanspektroskopie, Steinkopff, Darmstadt, 1962; *Jones R. N., et al.*, J. Org. Chem., **30**, 1822 (1965); *Szymanski H.*, Ed., Raman Spectroscopy. Theory and Practice, Plenum Press, New York, 1967; см. также [1, д, стр. 116].
3. *Katritzky A. R.*, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol. II, Academic Press, New York and London, 1963.
4. *Наканиси К.*, Инфракрасные спектры и строение неорганических соединений, «Мир», М., 1965.
5. *Arnett E. M. et al.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2365 (1970) (обсуждение образования Н-связанных комплексов).
6. *Joris L., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 327 (1968).
7. *Gordon A. J., Ehrenkaufer R. L. E., Ting G. C.*, неопубликованные данные по имидам и амидам.
8. *Hall H. K., Zbinden R.*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6428 (1958).
9. *Bentley F., et al.*, IR Spectra and Characteristic Frequencies 700—300 cm^{-1}, Interscience, New York, 1968; *Finch A., et al.*, Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1970 (подробное обсуждение и многочисленные данные). См. также: *Brasch J., Mikawa Y., Jakobsen R.*, Appl. Spectrosc. Rev., **1**, 187 (1968); *Coste A.*, Far IR Spectrophotometry, Commis. Energ. At. (France) Serv. Dom., Ser., «Biblio.», CEA-BIB-126 (1968) (подробная библиография); *Ferraro J.*, Anal. Chem., **40**, 24A (1968) (неорганические соединения); *Möller K. D., Rothschild W. G.*, Far-Infrared Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York, 1971 (современный обзор состояния вопроса в этой области).
10. *Shalaby S., McCaffery E.*, Anal. Chem., **40**, 823 (1968) (арилимиды); *Bassignana P., et al.*, Spectrochim. Acta, **21**, 677 (1965) (N-ацильные лактамы, тиоимиды и т. д.).
11. *McCallum J. D.*, in «Progress in Infra Red Spectroscopy», Vol. 2, H. A. Szymanski, Ed., Plenum Press, New York, 1964; *Goddu R. F.*, in «Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation», Vol. 1, C. N. Reilley, Ed., Interscience, New York, 1960.
12. *Sloane H. J.*, Appl. Spectr., **25**, 430 (1971).
13. *Gunthard Hs. H., Heusser H., Fürst A.*, Helv. Chim. Acta, **36**, 1900 (1953).
14. *Duckworth A.*, J. Org. Chem., **27**, 3146 (1962).
15. *Ebnöther A., et al.*, Helv. Chim. Acta, **42**, 918 (1959).
16. *Testa E.*, Ann. Chem., **660**, 118 (1962).
17. *Fayat C.*, Compt. Rend., **264** (C), 2009 (1967).
18. Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963.
19. *Miller F. A., et al.*, Spectrochim. Acta, **16**, 135 (1960).
20. *Goddu R., Delker D.*, Anal. Chem., **32**, 140 (1960).

* См. также разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

** См. также *Брандт Дж., Эглинтон Г.*, Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», М., 1967; *Кросс П.*, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, М., ИЛ, 1961; *Драго Р.*, Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 1967; *Герцберг Г.*, Колебательные спектры многоатомных молекул, М., ИЛ, 1949. — *Прим. перев.*

V. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ: УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ И ВИДИМАЯ ОБЛАСТИ

Поглощение в вакуумной УФ-области (100—200 нм; 10^5—50 000 $см^{-1}$), кварцевой УФ-области (200—350 нм; 50 000—28 570 $см^{-1}$) и видимой области (350—800 нм; 28 570—12 500 $см^{-1}$) количественно описывается законом Бера — Ламберта — Бугера

$$A = -\lg T = \varepsilon bc,$$

где A — поглощение вещества, или его оптическая плотность; T — пропускание образца, т. е. отношение интенсивности света, прошедшего через образец, к интенсивности падающего света, I/I_0; b — толщина кюветы (см); c — концентрация (обычно моль/л); ε — молярная поглощательная способность вещества, чаще называемая молярным коэффициентом экстинкции [л/(моль·см)]. Подробное теоретическое рассмотрение закона поглощения света можно найти в книге [1]; сводка данных о типах органических хромофоров и их свойствах в УФ- и видимой областях спектра помещена в монографии [2]; много других полезных сведений содержится в книгах [3, 4]; теория спектров неорганических ионов и комплексов и обширные данные по их поглощению изложены в [5, 6]. Подходящие растворители и материалы для кювет обсуждаются в начале разд. II и III. Имеется также литература о методике измерений УФ-спектров при низких температурах [7].

Исследование спектров испускания (флуоресценции и фосфоресценции) — намного более чувствительный и специфичный метод, чем исследование спектров поглощения, и поэтому особенно полезно при микроанализе, в биологии и медицине [8, 9]. Спектр флуоресценции вещества во многих случаях представляет собой зеркальное отражение полосы поглощения с наименьшей энергией и обычно располагается рядом с этой полосой с ее длинноволновой стороны. После удаления источника возбуждения интенсивность флуоресценции убывает по закону первого порядка

$$F = F_0 \exp(-t/\tau),$$

где F_0 — начальная интенсивность флуоресценции (в момент времени, условно принятый за начало отсчета); F — интенсивность в момент времени t; τ — постоянная, характеризующая затухание флуоресценции и равная времени, необходимому для уменьшения F в e раз (величину τ называют также *средним временем жизни возбужденного состояния*). Теоретические вопросы флуоресценции и многие полезные данные о ней приведены в [10]. Другие данные, связанные с флуоресценцией, включены в гл. 5, посвященную фотохимии. Для очень разбавленных растворов наблюдаемая интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна концентрации:

$$F = 2{,}3(I_0 \varepsilon bc) \cdot \varphi,$$

где φ — квантовый выход флуоресценции (объяснение этого понятия приведено в разд. IV гл. 5). Практически для того, чтобы это уравнение выполнялось, раствор должен поглощать $\leqslant 2\%$ возбуждающего излучения и произведение εbc должно быть меньше 0,05 (см. [8, 9]). Если $\varphi = 1$ (т. е. каждая возбужденная молекула возвращается в основное состояние в результате флуоресценции), величина τ обозначается τ_0 и называется *естественным временем жизни возбужденного состояния*; однако обычно $\varphi < 1$ вследствие наличия процессов, конкурирующих с флуоресценцией ($\varphi = \tau/\tau_0$). Полезным библиографическим справочником по флуоресценции может служить издание [12].

V.A. ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Красный, или батохромный, сдвиг — сдвиг полосы в сторону длинных волн.

Синий, или гипсохромный, сдвиг — сдвиг полосы в сторону коротких волн.

Гиперхромный эффект — повышение молярной экстинкции ε.

Гипохромный эффект — понижение молярной экстинкции ε.

Хромофор — атом или группа атомов либо система электронов в молекуле, которые главным образом обусловливают поглощение света в конкретном диапазоне УФ-спектра.

Ауксохром — функциональная группа, которая сама по себе не поглощает в УФ-области спектра, но, вступая в сопряжение с хромофором, вызывает красный сдвиг его полосы поглощения и гиперхромный эффект (например, группа $-NH_2$ у двойной связи).

Изобестическая точка — длина волны, при которой два соединения, способные превращаться друг в друга, имеют одинаковую поглощательную способность. Например, если два вещества находятся в равновесии ($ArOH \rightleftharpoons ArO^-$), то семейство кривых поглощения, соответствующих различным pH раствора, будет иметь одну точку, при которой его поглощательная способность остается постоянной, не зависящей от отношения концентраций $ArOH/ArO^-$. Такая изобестическая точка зависит лишь от общего числа «эквивалентных» хромофоров для двух видов частиц, находящихся в равновесии.

Сила осциллятора f — теоретическая мера интенсивности перехода: $f = 4{,}315 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon \, d\bar{\nu}$ (интеграл численно равен площади под полосой поглощения, где $\bar{\nu}$ измеряется в $см^{-1}$). Для хорошо разрешенных переходов $f \to 1$.

Спектры ароматических соединений. Основные переходы в спектрах полициклических ароматических соединений могут быть описаны с помощью трех различных систем обозначений (табл. 114), причем все они основаны на сопоставлении с соответствующими переходами в бензоле [256 нм (ε 220), 203 (6900), 183 (46 000), —].

Таблица 114

$\lg \varepsilon_{макс}$	Система обозначений		
	Платта	Клара	Моффита
2,3—3,2	^1L_b	α	V
3,6—4,1	^1L_a	*пара*	U
4,5—5,2	^1B_b	β	X
~ 4,3—4,5	^1B_a		Y

Спектры замещенных ароматических систем. В эмпирической системе обозначений, которую предложил Буравой, *полосы E и B* (называемые также *полосами локального возбуждения* или *LE*-полосами) соответствуют $\pi \to \pi^*$-переходам; *полоса K* соответствует $\pi \to \pi^*$-переходам, в которых принимает участие сопряженная группа (эта полоса называется также полосой переноса электронов или *ET*-полосой); *полоса R* отвечает $n \to \pi^*$-переходам, когда группа, присоединенная к аро-

матическому циклу, имеет несвязывающую электронную пару. Указанным полосам соответствуют следующие диапазоны значений $\lambda_{макс}$ и ε:

E 180—220 нм, $\varepsilon \approx 5000$
B 250—290 нм, $\varepsilon \approx 100—1000$
K 220—250 нм. $\varepsilon \approx 20\,000$
R 275—300 нм, $\varepsilon \approx 10—100$

Спектры неорганических и комплексных соединений. Различают *полосы поля лигандов* ($d—d$-переходы центрального атома), *полосы переноса заряда* (внутри молекулы; эти переходы обладают бо́льшими силами осциллятора, чем $d—d$-переходы), *собственные полосы лигандов* (переходы внутри самих лигандов).

Диапазоны в видимой области спектра (табл. 115)

Таблица 115

Название области	Диапазон	
	$\bar{\nu}$, см$^{-1}$	λ, нм
Красная	14 000—16 000	714—625
Желтая	18 000	556
Зеленая	20 000	500
Голубая (синяя)	21 000—25 000	476—400
Фиолетовая	> 25 000	< 400

V.Б. СТАНДАРТНЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ ПРИБОРА

Для проверки фотометрической шкалы спектрофотометра, т. е. для проверки правильности отсчета оптической плотности A либо пропускания T, рекомендуется записать спектр следующего раствора:

0,0400 г/л K_2CrO_4 в 0,05 М водном растворе КОН в кювете толщиной 1,0 см при 25 °С.

Таблица 116

Спектрофотометрические данные для калибровочного раствора K_2CrO_4

λ, нм	T, %	A	λ, нм	T, %	A
220	35,8	0,446	350	27,6	0,559
230	67,4	0,171	360	14,8	0,830
240	50,7	0,295	370	10,3	0,987
250	31,9	0,496	375	10,2	0,991
260	23,3	0,633	390	20,2	0,695
275	17,5	0,757	400	40,2	0,396
290	37,3	0,428	420	75,1	0,124
300	70,9	0,149	440	88,2	0,054
315	90,0	0,046	460	96,0	0,018
330	71,0	0,149	480	99,1	0,004
340	48,3	0,316	500	100,0	0,000

В табл. 116 указаны правильные значения величин A и T для такого раствора, заимствованные из работы [14]; при 375 нм коэффициенты температурной зависимости величин T и A равны $\Delta T/\Delta t = 0{,}0022$ град$^{-1}$ и $\Delta A/\Delta t = -0{,}00093$ град$^{-1}$.

Правильность шкалы длин волн прибора может быть проверена путем записи спектра стеклянного фильтра с примесью дидимия (смесь Nd — Pr) * или окиси гольмия; эти фильтры входят в комплект многих спектрофотометров. При записи спектра окиси гольмия для калибровки прибора используются следующие максимумы поглощения: 279,3; 287,6; 333,8; 360,8; 385,8; 418,5; 446,0; 453,4; 536,4 и 637,5 нм.

Указанные фильтры используются также для обнаружения остаточного, паразитного света в приборе **. Фильтры с окисью гольмия полностью непрозрачны ($T = 0$) для длин волн ниже 225 нм, а с дидимием — для длин волн ниже 340 нм. Обнаружение какого бы то ни было пропускания ниже этих длин волн указывает на наличие в приборе остаточного света. Фильтры с окисью гольмия могут также использоваться для проверки разрешающей способности прибора; правильно настроенный прибор с хорошей разрешающей способностью позволяет различить три отдельные, интенсивные полосы в пределах широкой области поглощения 460—440 нм.

В последнее время Национальное бюро стандартов США выпускает стандартные калибровочные материалы для спектрофотометрии. Стандарт SRM 930 представляет собой набор из трех стеклянных фильтров, откалиброванных в области 440—635 нм. Он используется для проверки точности фотометрических шкал приборов на трех уровнях пропускания T и при четырех длинах волн. Стандарт SRM 931 представляет собой набор из четырех ампул, используемых как жидкие стандарты поглощения для спектрофотометрии в УФ- и видимой областях. В трех из этих ампул содержатся эмпирически подобранные смеси ионов кобальта, никеля и нитрат-ионов в 0,1 н. хлорной кислоте; четвертая ампула содержит непоглощающую жидкость.

V.B. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

V.B.1. Сведения о характере поглощения для типичных несопряженных хромофоров

Приведенные в табл. 117 данные относятся к растворам в неполярных, обычно углеводородных растворителях. Данные собраны из нескольких источников, в основном из книги [2, гл. 1]. Интересное обсуждение хромофорных свойств циклопропанового цикла содержится в статьях [13].

V.B.2. Максимумы полос поглощения ароматических соединений

Полосы, указанные в табл. 118, не отнесены к конкретным электронным переходам; однако для полициклического ароматического ряда (первые 9 соединений) данные о полосах, возникающих при переходах одинакового типа, расположены друг под другом. Тонкая структура полос в табл. 118 не указана; в ней приведены только $\lambda_{макс}$ для центра полосы. Подробности и дополнительные данные можно найти в [1—4].

---

* Дидимий — (устаревш.) смесь Nd и Pr, считавшаяся прежде самостоятельным редкоземельным элементом. — *Прим. перев.*

** Обзор современного состояния вопроса о рассеянном свете в спектральных приборах содержится в работе [15].

Таблица 117

Поглощение несопряженных хромофоров

Соединение	Переход	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$ (приближенно)
C_2H_6	$\sigma \to \sigma^*$	135	
H_2O	$n \to \sigma^*$	167	7 000
ROH	$n \to \sigma^*$	180—185	500
RSH	$n \to \sigma^*$	190—200; 225—230 (узк.)	1 500; 150
RCl	$n \to \sigma^*$	170—175	300
RBr	$n \to \sigma^*$	200—210	400
RI	$n \to \sigma^*$	255—260	500
R_2O	$n \to \sigma^*$	180—185	3 000
R_2S	$n \to \sigma^*$	210—215; 235—240 (узк.)	1 250; 100
RSSR	$n \to \sigma^*$	250	400
Амины (первичные, вторичные, третичные)	$n \to \sigma^*$	190—200	2 500—4 000
C_2H_4	$\pi \to \pi^*$	163, 174	15 000; 5 500
C_2H_2	$\pi \to \pi^*$	173	6 000 (в парах)
R—C≡CH	$\pi \to \pi^*$	185; 223	2 200; 120
R—C≡C—R	$\pi \to \pi^*$	178; 196; 223	10 000; 2 000; 160
C=C=C	$\pi \to \pi^*$	170—185; 230	5 000—10^4; 600
C=C=O	$n \to \pi^*$	380	20
	$\pi \to \pi^*$	225	400
RCOCl	$n \to \pi^*$	280	10—15
RCO_2H, RCO_2R'	$n \to \pi^*$	195—210	40—100
R—$CONH_2$	$n \to \pi^*$	175	7 000
R—CN		< 170	
RCONHCOR	$n \to \pi^*$	230—240	80—100
	$\pi \to \pi^*$	190—200	10 000—15 000
RNO_2	$n \to \pi^*$	270—280	20—30
	$\pi \to \pi^*$	200—210	15 000
RONO	$n \to \pi^*$	350	150
	$\pi \to \pi^*$	220	1 000
RNO (мономер)	$n \to \pi^*$	600—650; 300	20; 100
RN=NR	$n \to \pi^*$	350—370	10—15
	$\pi \to \pi^*$	< 200	
RCHO	$n \to \pi^*$	290	15
	$\pi \to \pi^*$	185—195	
R_2CO	$n \to \pi^*$	270—290	10—20
	$\pi \to \pi^*$	180—190	2 000—10 000
RCOCOR	$n \to \pi^*$	420—460; 280—285	10; 20
RSOR	$n \to \pi^*$	210—230	1 500—2 500
RSO_2R		< 190	

Таблица 118

Поглощение ароматических соединений

Соединение	Растворитель [a]	$\lambda_{макс}$ (lg ε)				
Бензол	Ц			183 (4,66)	204 (3,90)	256 (2,30)
Нафталин	Э	167 (4,48)	190 (4,00)	220 (5,12)	286 (3,97)	312 (2,46)
Антрацен	Ц	186 (4,51)	221 (4,16)	256 (5,26)	375 (3,95)	(скрыта)
Нафтацен	Б	187 (4,20); 211 (4,64)	230 (3,23)	272 (5,26)	474 (4,10)	
Азулен	Ц	[700 (2,48)]	193 (4,26)	236 (4,34)	269 (4,67)	357 (3,60)
Фенантрен	Ц		222 (4,38)	252 (4,82)	292 (4,20)	345 (2,32)
Хинолин	Ц			228 (4,60)	270 (3,50)	315 (3,40)
Изохинолин	Ц			218 (4,80)	265 (3,62)	313 (3,26)
Акридин	Э			250 (5,30)	358 (4,00)	
Пиридин	Г	195 (3,88)	251 (3,30)		270 (2,65)	
Пиримидин	Ц		243 (3,31)		298 (2,48)	
Пиразин	Ц		260 (3,80)		327 (2,00)	
Пиридазин	Ц		246 (3,11)		340 (2,50)	
Пурин	В	< 220 (3,48)	263 (3,90)			
Пиррол	Г	210 (3,71)			240 (2,48)	
Фуран	Г	205 (3,81)				
Тиофен	Г	231 (3,85)				
Имидазол	Э	207 (3,70)				
Пиразол	Э	210 (3,50)				

Изоксазол	Э	211 (3,60)		
Тиазол	Э	240 (3,60)		
C_6H_5R:				
R = OH	В	210,5 (3,78)	270 (3,16)	
O^-	В	235 (3,97)	287 (3,42)	
OCH_3	В	217 (3,81)	269 (3,17)	
SH	Г	236 (4,00)	269 (2,85)	
NH_2	В	230 (3,93)	280 (3,16)	
NH_3^+	В	203 (3,88)	254 (2,20)	
NO_2	Г	252 (4,00)	280 (3,00)	330 (2,10)
CHO	Э	244 (4,18)	280 (3,18)	328 (1,30)
$COCH_3$	Э	240 (3,11)	278 (3,04)	319 (1,70)
CO_2H	В	230 (4,00)	270 (2,90)	
CO_2^-	В	224 (3,94)	268 (2,75)	
CN	В	224 (4,11)	271 (3,00)	
F	Э	204 (3,80)	254 (3,00)	
Cl	В	209,5 (3,87)	263,5 (2,28)	
Br	В	210 (3,90)	261 (2,28)	
I	В	207 (3,85)	257 (2,85)	
CH_3	В	207 (3,85)	261 (2,35)	
$CH{=}CH_2$	Э	244 (4,08)	282 (2,65)	
$C{\equiv}C{-}C_6H_5$	Г	236 (4,10)	278 (2,81)	
C_6H_5	Э	246 (4,30)		

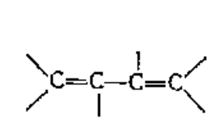
[a] Ц — циклогексан, Э — этанол, Б — бензол, Г — гексан, В — вода.

V.B.3. Эмпирические правила вычисления максимумов $\pi \rightarrow \pi^*$-полос поглощения в сопряженных системах

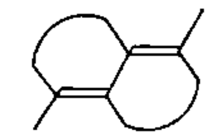
Подробное обсуждение этого вопроса и ссылки на литературу см. в [1, гл. 10; 2, гл. 3; 3, гл. 3; 4, гл. 5].

а. Диены (правила Физера — Вудварда) (табл. 119)

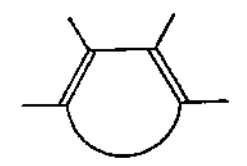
Исходные системы



АЦИКЛИЧЕСКИЙ ДИЕН
214 нм



ГЕТЕРОАННУЛЯРНЫЙ ДИЕН
217 нм



ГОМОАННУЛЯРНЫЙ ДИЕН
253 нм

(Данные не зависят от растворителя.)

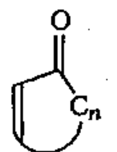
Таблица 119

Структурные особенности замещенных соединений	Аддитивные сдвиги, нм [б]
Расширенная система сопряжения (на каждую двойную связь)	30
Алкильный заместитель или циклический остаток	5
Экзоциклическая двойная связь	5
Полярные группы [а]	
RCO_2	0
RO	6
RS	30
Cl, Br	17
NR_2	60

[а] R — алкил.
[б] Все сдвиги положительны.

б. Сопряженные карбонилсодержащие соединения (правила Вудварда — Физера) (табл. 120)

Исходные системы



АЦИКЛИЧЕСКОЕ ИЛИ ЦИКЛИЧЕСКОЕ ($n \geq 3$) СОЕДИНЕНИЕ
215 нм

ЦИКЛОПЕНТЕНОН
205 нм

АЛЬДЕГИДЫ
210 нм

(Данные относятся к спектрам в этаноле; для других растворителей следует вводить указанные в табл. 120 поправки.)

Таблица 120

Структурные особенности замещенных соединений	Аддитивные сдвиги, нм [a]		
	α	β	γ и высшие
Расширенная система сопряжения (на каждую двойную связь)	30	—	—
Гомодиеновый компонент	39	—	—
Экзоциклическая двойная связь	5	—	—
Алкильные группы	10	12	18
OH	35	30	50
OR	35	30	17 (δ, +31)
SR		85	
CH_3CO_2	6	6	6 (δ)
Cl	15	12	
Br	25	30	
NR_2		95	
Поправки на растворитель		Δ	
Вода		−8	
Метанол		0	
Диоксан		+5	
Хлороформ		+1	
Диэтиловый эфир		+7	
Гексан		+11	
Циклогексан		+11	

[a] Все сдвиги положительны.

в. Производные бензола. *K*-полоса (главная полоса переноса электрона, *ET*) (табл. 121)

Исходные системы

$C_6H_5C(=O)R$: R = алкил, 246 нм; R = H, 250 нм; R = OH или O-алкил, 230 нм

C_6H_5CN: 224 нм

(Данные относятся к растворам в этаноле.)

Таблица 121

Структурные особенности замещенных соединений	Аддитивные сдвиги, нм [a]		
	орто	*мета*	*пара*
Алкильный (или циклический) заместитель	3	3	10
HO, OR (R — алкил)	7	7	25
O^-	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH_2	13	13	58
NHAc	20	20	45
NHR			73
NR_2	20	20	85

[a] Все сдвиги положительны.

V.Г. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

V.Г.1. Спектрохимические ряды [5, 6]

Положение спектральной полосы, определяемой полем лигандов, зависит от характера лиганда; в указанном ниже ряду происходит последовательный сдвиг полосы поглощения в сторону коротких длин волн, причем этот ряд фактически не зависит от центрального атома или иона. При записи лиганда первый атом предполагается присоединенным непосредственно к центральному атому металла; в тех случаях, когда для лигандов используются сокращенные обозначения, атомы, осуществляющие координацию с металлом, указаны в скобках:

I^-, Br^-, $OCrO_3^-$, Cl^-, SCN^-, N_3^-, Dtp (диэтилдитиофосфат; 2-S), F^-, SSO_3^{2-}, мочевина (O), OCO_2^{2-}, OCO_2R^-, ONO^-, OH^-, OSO_3^{2-}, ONO_2^-, Ox^{2-} (оксалат; 2-O), OH_2, Mal^{2-} (малонат; 2-O), NCS^-, Gly^- (глицинат; 1-O, 1-N), $Enta^{4-}$ (этилендиаминтетраацетат; 4-O, 2-N), Py (пиридин; N), NH_3, En (этилендиамин; 2N), Dien (диэтилендиамин; 3-N), Tren [*трис*-(аминоэтил)амин; 4-N], SO_3^{2-}, Dipy (α, α′-дипиридил; 2-N), Phen (*o*-фенантролин; 2-N), NO_2^-, $C_5H_5^-$ (циклопентадиенид), CN^-.

Аналогично можно составить ряд для ионов металлов, в котором при одинаковых лигандах происходит последовательный сдвиг полосы поглощения в сторону коротких длин волн:

Mn(2+), Ni(2+), Co(2+), Fe(3+), Cr(3+), V(3+), Co(3+), Mn(4+), Mo(3+), Rh(3+), Ru(3+), Pd(4+), Ir(3+), Re(4+), Pt(4+).

V.Г.2. Спектральные данные для свободных ионов

Многие анионы (лиганды), будучи свободными ионами, поглощают свет в ближней УФ-области (табл. 122); при координации с металлом внутренние переходы у некоторых из таких ионов претерпевают красное смещение [6].

Таблица 122

Положение полос поглощения свободных ионов-лигандов

Ион	Полоса поглощения		Ион	Полоса поглощения	
	$см^{-1}$	нм		$см^{-1}$	нм
$(COS)_2^{2-}$	39 000	256	$S_2O_3^{2-}$	46 000	217
Ox^{2-}	40 000	250	SCN^-	47 000	213
$SeCN^-$	42 500	235	NO_2^-	47 600	210
N_3^-	42 500	235	NO_3^-	49 000	204
I^-	44 200	226	SO_3^{2-}	50 000	200

В табл. 123 указаны главные полосы поглощения ионов металлов в водных растворах. Эти данные соответствуют акво-комплексам $M(H_2O)_6^{n+}$, за исключением случаев $Pd(H_2O)_4^{2+}$ и $Ag(H_2O)_2^+$ [5, 11].

Таблица 123

Положение полос поглощения ионов металлов в водных растворах

Ион (электронная конфигурация)	Цвет раствора	Положение полосы поглощения, $см^{-1}$	Молярный коэффициент экстинкции ε
Ti^{3+} ($3d^1$)	Пурпурный	20 300	4
V^{3+} ($3d^2$)	Зеленый	17 200	6
Cr^{3+} ($3d^3$)	Голубой	17 000	14
		24 000	15
Mn^{3+} ($3d^4$)	Фиолетовый	21 000	
Cr^{2+} ($3d^4$)	Бледно-голубой	14 100	4,2
Mn^{2+} ($3d^5$)	Очень бледный розовый	Слабая узкая полоса	
Fe^{3+} ($3d^5$)	(Желтый)[a]	14 000	
Fe^{2+} ($3d^6$)	Бледно-зеленый	10 000	1,1
Co^{2+} ($3d^7$)	Розовый	8 000	1,3
		20 000	5,0
Ni^{2+} ($3d^8$)	Светло-зеленый	8 700	1,6
		14 500	2,0
Cu^{2+} ($3d^9$)	Голубой	12 000	11
Ru^{3+} ($4d^5$)		25 000	
		44 500	2 300
Pd^{2+} ($4d^8$)		26 400	86
Ag^{+} ($4d^{10}$)		44 700	400
		47 500	900
		51 900	1 500

[a] При наличии только ионов Fe^{3+} раствор бесцветен, однако вследствие гидролиза растворы обычно имеют желтую окраску.

V.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*

1. *Jaffé H. H., Orchin M.*, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
2. *Scott A. I.*, Interpretation of the UV Spectra of Natural Products, Pergamon Press, New York, 1962.
3**. *Pasto D. J., Johnson C.*, Organic Structure Determination, Prentice-Hall, New York, 1969.
4**. *Silverstein R. M., Bassler G. C.*, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Wiley, New York, 1967.
5. *Jorgensen C. K.*, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, London, 1962, Ch. 15.
6***. *Schmidtke H. H.*, in «Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry», H. Hill and P. Day, Eds., Interscience, New York, 1968, Ch. 4.
7. *Meyer B.*, Science, 168, 783 (1970); *Meyer B.*, Low Temperature Spectroscopy, Elsevier, New York, 1971.

* См. также разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

** См. также *Бранд Дж., Эглинтон Г.*, Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», М., 1967; *Рао Ч. Н. Р.*, Электронные спектры в химии, «Мир», М., 1964; *Герцберг Г.*, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969. — *Прим. перев.*

*** Статья Шмидтке из книги под редакцией Дэя и Хилла опущена в русском переводе (Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, «Мир», М., 1970), так как, по мнению редактора этого перевода М. Е. Дяткиной, она повторяет тот же материал, что имеется в переведенных ранее на русский язык книгах: «Современная химия координационных соединений» (ИЛ, М., 1963) и «Физические методы в неорганической химии» (*Драго Р.*, «Мир», М., 1967). — *Прим. перев.*

8. *Udenfriend S.*, Fluorescence Assay in Biology and Medicine, Academic Press, New York, 1962; *Konev S. V.*, Fluorescence and Phosphorescence of Proteins and Nucleic Acids, Plenum Press, New York, 1967.
9. Handbook of Analytical Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 6—176 to 6-196.
10. *Becker R. S.*, Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence, Wiley-Interscience, New York, 1969.
11*. *Figgis B. N.*, Introduction to Ligand Fields, Interscience, New York, 1966.
12. Guide to Fluorescence Literature, Vol. 2, R. A. Passwater, Ed., IFI/Plenum Data Corp., New York, 1970.
13. *Gordon A. J.*, J. Chem. Educ., 44, 461 (1967); *Hahn R. C., Howard P. H., Lorenzo G. A.*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5816 (1971).
14. *Haupt*, J. Res. Nat. Bur. Stds., 48, 414 (1952).
15. *Cook R. B., Jankow R.*, J. Chem. Educ., 49, 405 (1972).

VI. ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ОПТИЧЕСКОЕ ВРАЩЕНИЕ

VI.A. ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

VI.A.1. Измерения оптического вращения в монохроматическом свете

Запись результатов таких измерений включает указание длины волны, растворителя и концентрации раствора, а также одну из двух следующих величин:

а. *Удельное вращение* $[\alpha]_\lambda^t = \alpha/lc$, где α — наблюдаемое вращение в градусах, c (г/см^3) — концентрация (или плотность для неразбавленной жидкости), t (°C) — температура, l (дм) — оптическая длина пути, λ — длина волны, на которой производится измерение.

б. *Молярное вращение* $[\Phi]_\lambda^t = M[\alpha]_\lambda^t/100$, где M — молекулярный вес.

VI.A.2. Дисперсия оптического вращения (ДОВ) и круговой дихроизм (КД)

ДОВ определяется измерением зависимости оптического вращения от длины волны при использовании плоскополяризованного света; КД определяется измерением зависимости разности поглощения света с правой и левой круговой поляризацией от длины волны. Почти все такие измерения проведены в УФ- и видимой областях спектра. В последнее время измерения КД стали проводиться в ИК-области при использовании комбинационного рассеяния света [38]. Появились также сообщения о наблюдении спектров кругового дихроизма, индуцированного жидкими кристаллами у ахиральных веществ, растворенных в холестерических фазах [37].

а. Нормальные и гладкие дисперсионные кривые

Гладкими называют дисперсионные кривые (*А* и *Б* на рис. 38), не имеющие перегибов или экстремумов; такие кривые наблюдаются в областях длин волн, где вещество не поглощает света. Кривая *А* на рис. 38 представляет собой *гладкую положительную* дисперсионную кривую

* Помимо этого, можно рекомендовать вышедшую в русском переводе книгу К. Бальхаузена «Введение в теорию поля лигандов» («Мир», М., 1964), а также обзор Фиджиса Б. Н., Льюиса Дж. в книге «Современная химия координационных соединений» (ИЛ, М., 1963). — *Прим. перев.*

(вращение [α] увеличивается при уменьшении длины волны λ), кривая *Б — гладкую отрицательную* дисперсионную кривую. Иногда говорят,

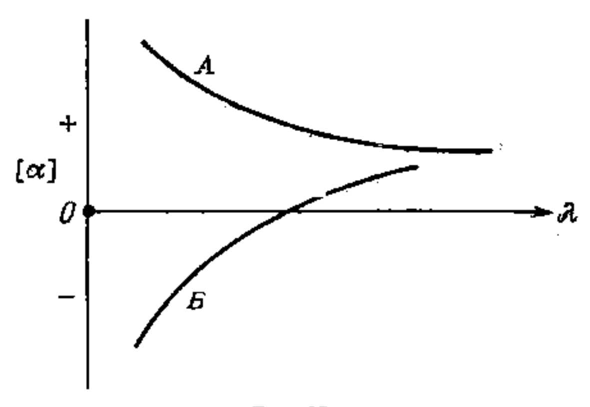


Рис. 38.

что *А* представляет собой *нормальную* положительную кривую (в том смысле, что она не меняет знака, т. е. не пересекает нулевую линию).

б. Уравнение Друде [1—3]

Вдали от области поглощения (в области гладкой дисперсионной кривой) зависимость оптического вращения от длины волны приближенно описывается уравнениями

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad [\Phi] = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad K = \frac{MA}{100},$$

где λ_0 — длина волны (нм) ближайшего максимума поглощения, причем $\lambda_0 < \lambda$; *А* — эмпирическая постоянная, характерная для данного хромофора.

При наличии *j* максимумов поглощения применяется многочленное уравнение Друде:

$$[\Phi] = \frac{\sum\limits_{j=0}^{j} K_j}{\lambda^2 - \lambda_j^2},$$

однако на практике редко применяются уравнения с числом членов больше двух [3].

в. Аномальные дисперсия (ДОВ) и поглощение (КД)

На рис. 39 представлена теоретическая (идеальная) кривая одиночной полосы поглощения оптически активного вещества, в котором наблюдается *эффект Коттона* [1, 3, 4]: неодинаковое поглощение (КД) и неодинаковая скорость распространения (ДОВ) света с правой и левой круговой поляризацией.

Кривая А — спектр УФ-поглощения (ε — молярный коэффициент экстинкции).

Кривая Б — соответствует отрицательному эффекту Коттона (максимум — точка *б* — расположен при меньшей длине волны λ, чем минимум — точка *в*; точки *б* и *в* называются *экстремумами* эффекта Коттона). *Молярной амплитудой* эффекта Коттона называется выраженная

в сотнях градусов разность $([\Phi]_в - [\Phi]_б)/100$, а его *шириной* — разность $\lambda_в - \lambda_б$ (в нм).

Кривая В — кривая кругового дихроизма, график зависимости от λ разностного дихроичного поглощения $\Delta\varepsilon = \varepsilon_Л - \varepsilon_П$ (где $\varepsilon_Л$ и $\varepsilon_П$ — молярные поглощательные способности для света с левой и правой круговой поляризацией соответственно). По аналогии с удельным вращением $[\alpha]$ величина КД может быть выражена в виде *удельной эллиптичности* (свет, прошедший вещество с круговым дихроизмом, приобретает эллиптическую поляризацию): $[\Psi] = \Psi/lc$ (где l выражено в дм, а c — в г/см³), либо *молярной эллиптичности*: $[\theta] = M[\Psi]/100 = 3300\Delta\varepsilon$.

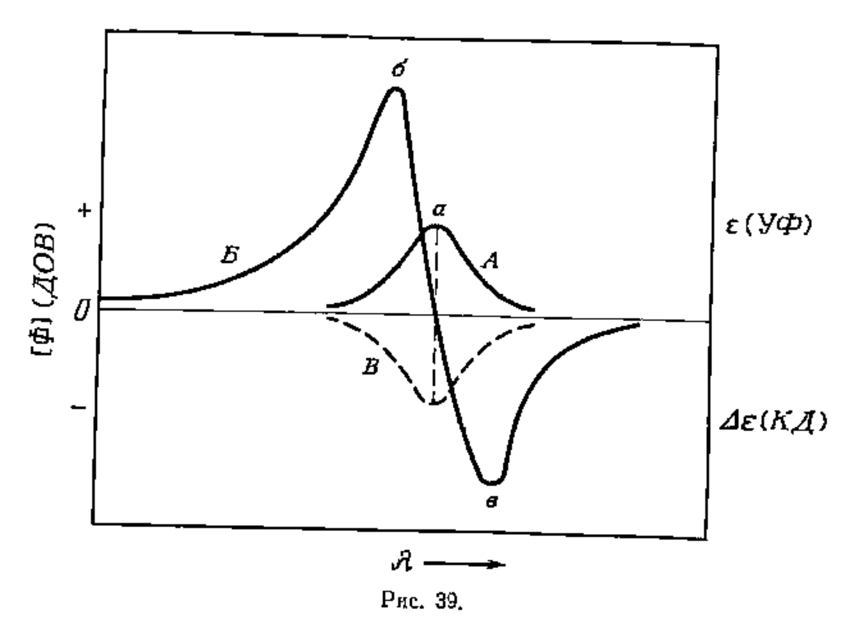


Рис. 39.

Знак величины $\Delta\varepsilon$ (или $[\theta]$) совпадает со знаком эффекта Коттона, определяемым по кривой ДОВ. Кривая *В* показывает, что экстремум КД представляет собой отрицательный *максимум*. Длина волны λ экстремума КД (максимума, минимума, перегиба) почти в точности совпадает с длиной волны соответствующего экстремума кривой поглощения.

Для $n \rightarrow \pi^*$-переходов в насыщенных, оптически активных карбонилсодержащих соединениях, согласно [1], *молярная амплитуда* ДОВ $= 40{,}28\ \Delta\varepsilon = 0{,}0122\ [\theta]$, где $\Delta\varepsilon$ и $[\theta]$ — значения, соответствующие максимуму КД.

VI.A.3. (*R, S*)-Номенклатура

Так называется схема для однозначного описания абсолютной конфигурации любой оптически активной молекулы, основанная на использовании правила старшинства (которое приписывает каждому лиганду старшинство главным образом на основании порядкового номера элемента) и правила очередности (которое упорядочивает лиганды по их старшинству). Между *R, S*-системой и знаком вращения (+ или —) не существует прямой связи. Подробности об этой системе, называемой также системой Кана — Ингольда — Прелога, можно найти в статьях [38, 39]. Современное состояние стереохимической номенклатуры описано в работе [40].

VI.Б. МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ АБСОЛЮТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ И ВРАЩЕНИЯ

Подробное обсуждение этих методов и данные по экспериментальным определениям абсолютных конфигураций содержатся в статьях [41, 42]; в последней работе приведена сводка всех опубликованных по 1968 г. рентгеноструктурных данных о конфигурациях молекул. О неорганических соединениях см. монографию [43].

VI.Б.1. Правила Брюстера [2, 5]

Эти правила дают возможность предсказывать знак, а в некоторых случаях и величину оптического вращения на длине волны 589 нм (соответствующей *D*-линии Na) для ациклических молекул. Для молекулы с абсолютной конфигурацией следующего вида:

c, b, d, a ≡ b, a, c, d (*фишеровская проекция*)

вращение положительно (+), если поляризуемости (R_D, молярные рефракции) замещающих атомов или групп, *непосредственно* присоединенных к асимметрическому атому C, убывают в последовательности $a > b > c > d$. Например, в случае молекулы $CH_3CH(Br)CN$ правовращающему энантиомеру соответствует $a = Br$, $b = CN$, $c = CH_3$, $d = H$ (R-изомер), как это можно предсказать на основании данных о величинах R_D из табл. 124. Указанное правило строго применимо лишь в тех случаях, когда *a*, *b*, *c* и *d* конформационно симметричны (например, галогены, метильная группа и т. п.) и когда не существует возможности образования внутримолекулярной H-связи; говорят, что при этих условиях система обладает только *атомной асимметрией*. При наличии в молекуле более сложных групп необходимо учитывать *конформационную асимметрию*. Вклады, обусловленные конформационной асимметрией, определяют эмпирически или путем расчетов; эти вклады зависят от значений R_D присоединенных атомов. Для использования данных о конформационных вращательных вкладах (указанных в табл. 124) необходимо принять следующие предположения:

а) рассматриваются только скрещенные (минимальные по энергии) конформации;

б) дважды скошенные конформации (X, Y, Z) и 1,3-диаксиальные взаимодействия (X, Y) исключаются из рассмотрения;

в) все учитываемые конформации дают вклады одинакового веса в полное вращение. Вращательная сила (M_D) каждого учитываемого

конформера является суммой индивидуальных скошенных (т. е. 1,2-) взаимодействий, знаки которых определяются следующим образом:

X, Y; − + + − − +

В качестве примера рассмотрим 2-хлорбутан [2]. Согласно указанным правилам следует учитывать только конформации *А* и *Б* [в приведенных ниже символических уравнениях Ċ означает атом C в группе CH_3; *k* — постоянная, а символы C, H, Cl соответствуют величинам R_D для каждого присоединенного атома; члены наподобие C·H или H·Cl соответствуют (в структуре *А*) взаимодействиям CH_3—H и H—Cl соседних групп]:

CH_3, H, H, H, Cl, CH_3

$$M_A = k(\text{C}\cdot\text{H} - \text{H}\cdot\text{Cl} + \text{Cl}\cdot\text{C} - \text{C}\cdot\text{H} + \text{H}\cdot\text{H} - \text{H}\cdot\text{C}) = k(\text{Cl—H})(\text{C—H}),$$

А

CH_3, H_3C, H, H, Cl, H

$$M_Б = k(\text{C}\cdot\text{H} - \text{H}\cdot\text{Cl} + \text{Cl}\cdot\text{H} - \text{H}\cdot\text{H} + \text{H}\cdot\dot{\text{C}} - \dot{\text{C}}\cdot\text{C}) = -k(\text{C—H})(\text{C—H}).$$

Б

Пользуясь данными табл. 124 и учитывая, что конформации *А* и *Б* дают вклады одинакового веса, найдем $M_D = (M_A + M_Б)/2 = (139-60)/2 = +39{,}5°$ (наибольшее наблюдаемое значение равно +36°); отметим, что взаимодействия между атомами H не вносят вклада в результирующее вращение, поскольку их вращательный вклад равен нулю.

Таблица 124

Молярные рефракции R_D и конформационные вращательные вклады различных атомов и групп[а] [2, 5]

X	R_D[б]	Вращательный вклад[б]
I	13,954	268
Br	8,741	192
SH	7,729	174
Cl	5,844	139

Продолжение

X	R_D [б]	Вращательный вклад [б]
CN	3,580 (5,459)	87 (131)
C_6H_5	3,379 (6,757)	82 (158)
CO_2H	3,379 (4,680)	82 (114)
CH_3	2,591	60
NH_2 [в]	2,382	53
OH [в]	1,518	23
H	1,028	0
D	1,004	
F	0,81	—10

[а] Указанные в таблице вращательные вклады, определяемые конформационной асимметрией (расчетные величины), относятся только к тому случаю, когда одним из заместителей (например, X или Y на указанных в тексте схемах) является алкильная группа; таким образом, в третьей колонке таблицы приведены величины $R(X-H)(C-H)$.

[б] Для атома, непосредственно присоединенного к центральному атому углерода; числа в скобках относятся к 2-атомным ненасыщенным звеньям (CN, CC, CO).

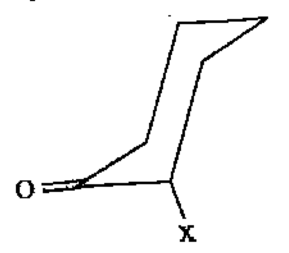
[в] Когда группы NH_2 и OH присоединены к углероду бензильной группы, их вклады *превышают* вклады углеродсодержащих заместителей.

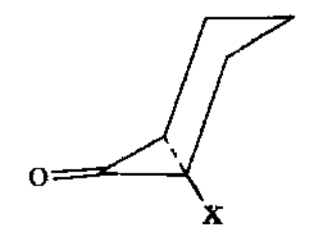
Дополнительные подробности и применение правил Брюстера к алленам, гексагелицену и белкам приводятся в книге [2]; современные данные по их применению к циклопропанам описаны в работе [44]. «Правило бензоата» для циклических вторичных спиртов описано в работе [45].

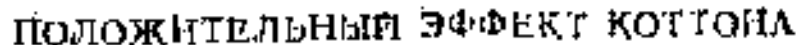
VI.Б.2. Правило знаков для аксиально замещенных α-галогенкетонов [2, 3]

а) Знак эффекта Коттона и длина волны максимума $n \rightarrow \pi^*$-перехода для циклогексанонов мало чувствительны к замещению галогеном в экваториальном α-положении. (См. разд. VI.Б.3, б.)

б) Замещение в *аксиальном* α-положении хлором, бромом или иодом (фтор проявляет аномальные свойства) вызывает батохромный сдвиг полосы УФ-поглощения (на 25 нм) и может изменить знак эффекта Коттона незамещенного кетона; знак эффекта Коттона в замещенном кетоне определяется следующим правилом:







ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ КОТТОНА ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ КОТТОНА

VI.Б.3. Правило октанта [1—5]

Правило октанта основано на рассмотрении симметрии орбиталей и связывает знак эффекта Коттона, обнаруживаемого оптически активным, несопряженным циклогексаноном, с положениями замещающих групп по отношению к карбонильной группе (рис. 40).

Для применения правила октанта рассматривают три взаимно перпендикулярные плоскости *A*, *B* и *C*. Плоскость *A* содержит в себе карбонильную группу и делит пополам углы 6—1—2 и 5—4—3; плоскость *B* проходит через атомы O, C_1, C_2 и C_6; плоскость *C* перпендикулярна карбонильной группе и проходит приблизительно через середину связи

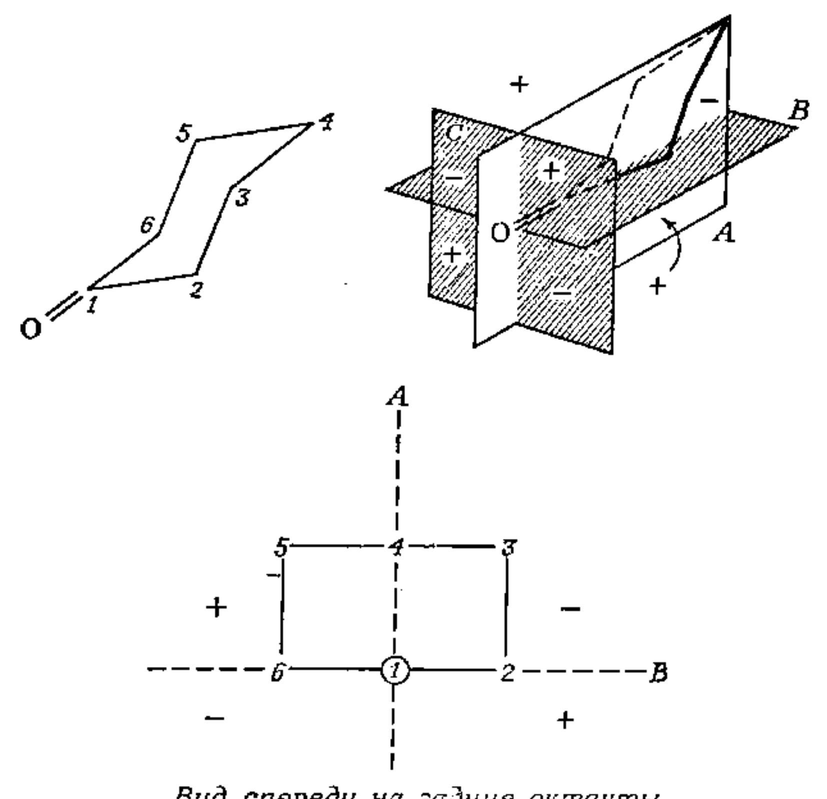


Рис. 40.

C=O. Октанты, расположенные позади плоскости *C*, называются *задними*, а расположенные впереди плоскости *C* называются *передними* октантами.

а) Заместителя, лежащие точно в одной из плоскостей (аксиальные или экваториальные заместители у атома C-4; экваториальные заместители у атомов C-2 и C-6), не дают никакого вклада в эффект Коттона. Однако может оказаться [1], что экваториальные алкильные группы, присоединенные к атомам C-2 и C-6, располагаются не точно в плоскости *B*; в таком случае они дают вращательные вклады в молярную амплитуду ДОВ, имеющие величину: метил $<9°$; изопропил 15—21°, *трет*-бутил 33—39° (с положительным знаком при замещении у атома C-2 и отрицательным знаком при замещении у атома C-6).

б) Положительные вклады во вращение вносят аксиальные заместители у атома C-2, а также аксиальные и экваториальные заместители у атома C-5; отрицательные вклады вносят аналогичные заместители у атомов C-6 и C-3; правило знаков для аксиально замещенных галогенкетонов, таким образом, является частным случаем правила октанта.

в) Передним октантам (которые редко оказываются «занятыми») соответствуют знаки, противоположные задним октантам.

В качестве примера рассмотрим следующее производное циклогексанона:

(Удобнее рассматривать это с помощью моделей.)

Положительные вклады вносят группы: 5, 6, 7, 8, 14, 15, 16; отрицательные вклады вносят группы: 1, 11, 12, R.

г) Обобщения правила октанта; правила квадранта [1, 1a].

1) Скошенные α, β-сопряженные и гомосопряженные [1, 4] олефины обнаруживают положительный эффект Коттона при правой спиральной конформации и отрицательный эффект Коттона при левой спиральной конформации (правило спиральности для скошенных диенов) [1, 5]:

Правая спираль (X = C или O)

Для хиральных олефинов, включая *транс*-циклооктен и твистен, существует также специальное правило октанта олефинов [36].

2) Применение правила октанта к циклобутанонам, циклопентанонам и циклогептанонам см. в [1, стр. 83].

3) О хиральности гликолей см. в [46].

4) Хромофорные свойства бензольного кольца см. в [47].

5) Секторное правило Гудсона для лактонов см. в [1, стр. 265].

6) Правило квадранта для пептидной связи ($n \rightarrow \pi^*$-переход) см. в [48], исключение из этого правила для лактама см. в [49]. См. также правило квадранта для эффекта Коттона на $n \rightarrow \pi^*$-переходе в дитиоуретанах аминов [50] и аналогичное правило для хлоргидратов α- и β-фенилалкиламинов [51].

7) Секторное правило бензоата для циклических вторичных спиртов см. в [52]; его последующие обобщения см. в [53].

VI.Б.4. Другие методы исследования конфигураций молекул

Абсолютные и относительные конфигурации молекул определяют также из исследования асимметрического синтеза, химических превращений, по методу «квазирацематов» Фреджа и сопоставлением оптических свойств («правило сдвигов» Фрюденберга и «правило суперпозиции» Вант-Гоффа). Подробности можно найти в книге [2]. В последнее время с этой целью применяется также спектроскопия ЯМР; см., например, [54].

VI.В. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭФФЕКТА КОТТОНА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В табл. 125 приведены параметры ДОВ и КД для веществ, обнаруживающих ярко выраженный эффект Коттона. Все значения соответствуют измерениям при комнатной температуре (25 °С) и в большинстве

Таблица 125

Параметры ДОВ и КД для соединений с ярко выраженным эффектом Коттона

Соединение	Абсолютная конфигурация	Параметры ДОВ [а]			Параметры КД [а, б]		Литература
		Молярная амплитуда	Длина волны, нм		$[\theta]_{макс} \cdot 10^{-2}$	$\lambda_{макс}$, нм	
			максимум	минимум			
Циклогексаноны							
(+)-3-Метил	3*R*	+26 (Д)	320	270			3
(+)-3,6,6-Триметил	3*R*	+81 (Д)					1
(−)-*транс*-3-Метил-6-изопропил [(−)-ментон]	3*R*, 6*R*	+11 (*М*)	320	280	−4,2 (ДК)	280	1, 82
(+)-*цис*-3-Метил-6-изопропил [(+)-изоментан]	3*R*, 6*S*	+92 (*М*)	320	270			3
(+)-*транс*-6-Хлор-3-метил							
с аксиальным Cl	3*R*, 6*R*	−33 (И)	300	330	−24 (И)	318	1, 80
с экваториальным Cl		+22 (М)	305	270			1
(+)-Камфора	1*S*				+52,8 (Д)	300	4
(+)-Норкамфора	1*S*	−28 (И)	280	320			7
(+)-Дегидрономкамфора	1*S*	+780 (И)	320	280	+150 (И)	305	7, 8
(+)– [структурная формула]		+520 (И)	325	275	+130 (И)	303	7, 8
(+)-*транс*-9-Метил-1,4,9,10-тетрагидронафталин	9*S*, 10*S*	+440 (Ц)	275	245			1

Холеста-2,4-диен		+520 (И)	280	245			1
Камфорхинон [в]					−15	475	1
					+15	290	1
Гексагелицен	*R*	~ + 10^{8} (ХФ)	358	319	$[\alpha]_D^{25}$ + 3700 [2]		6
(+)-*n*-$CH_3C_6H_4SC_2H_5$ (→O)	*R*	+1280 (Э)	257	222			9
Скрученные бифенилы							
X = CH_3; Y = NO_2	*S*	+60 (Д)	335	320	−16 (Д)	251	1
		−170 (Д)	270	320	+90 (Д)	298	
					+25 (Д)	350	8, 10
X = CH_3; Y, Y = CH_2COCH_2	*S*	−1720 (И)	290	325	−950 (И)	255	
					−105 (И)	300	
X = CH_3; Y, Y = $(CH_2)_3$	*S*	−1430 (И)	230	253	−104 (И)	250	8, 10
					+60 (И)	275	

[а] В скобках сокращенно указан растворитель: И — изооктан, М — метанол, Д — диоксан, ДК — декалин, Ц — циклогексан, ХФ — хлороформ, Э — 95%-ный этанол.
[б] Все данные по КД относятся к максимуму при указанной $\lambda_{макс}$ (нм).

[в] Для центра сложных кривых КД.

случаев вычислены или определены из графических данных, приведенных в цитируемых источниках. Дополнительные подробности и ссылки на работы по всевозможным типам оптически активных хромофоров можно найти в [1, 1а, 3]. Справочные данные по оптическому вращению природных веществ (стероиды, терпены, аминокислоты, алкалоиды) выходят в виде отдельных выпусков [55]. Сведения об оптическом вращении различных химических соединений содержатся также в справочных изданиях [56—58]. Современное обсуждение соединений, хиральность которых обусловлена наличием дейтерия, можно найти в [32].

Много данных по ДОВ и спектрам КД неорганических комплексных соединений содержится в обзоре Джилларда в книге «Физические методы исследования и свойства неорганических соединений» [59].

VI.Г. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ЭТОГО РЕАГЕНТЫ

В данном разделе перечислены почти все применяемые методы оптического разделения или реагенты для разделения органических систем; общее рассмотрение этого вопроса читатель может найти в [24, 25], а также в [2]. Современные и довольно обстоятельные обзоры опубликованы в работах [60, 61]. Некоторые из перечисленных ниже реагентов поступают в продажу в виде уже разделенных энантиомеров, многие — в виде солей (это в особенности относится к алкалоидам и аминам).

Разделение неорганических комплексов, особенно электролитов, легко выполняется с помощью большинства перечисленных ниже реагентов. Алкалоиды используются в протонированном виде, а кислоты (камфорсульфокислота, винная кислота и т. д.) — в виде анионов. Для этой цели могут также применяться уже разделенные комплексы металлов, например, $Co(En)_3^{3+}$, $Ni(Phen)_3^{2+}$, *цис*-$Co(En)_2(NO)_2^+$ и $Co(EDTA)^-$. Помимо этого, используются и другие методы, такие, как хроматография, зонная плавка и диффузия. Подробности см. в [34].

В последнее время появился ряд обзоров по получению оптически активных молекул с помощью асимметрического синтеза [62, 63]. Представляет также интерес «спонтанная генерация» оптической активности при синтезе методом стохастического развития в отсутствие диссимметрических сил; о современном состоянии этого вопроса см. в [64]

VI.Г.1. Реагенты для химического разделения оптически активных соединений (табл. 126)

Таблица 126

Реагент	Мол. вес	Абсолютная конфигурация	$[\alpha]_D$ (растворитель) [а]	Литература [б]
		Реагенты для разделения кислот		
2-Амино-1-бутанол	89,14		−10,1 (н)	
Амфетамин	135,21	*S*	+38 (Б)	66
Бруцин	394,45	[в]	−127 (ХФ)	
Цинхонидин	294,38	[в]	−109 (Э)	
Цинхонин	294,38	[в]	+229 (Э)	
Дегидроабиетиламин	285,46	[в]	+46 (*М*)	66
Дезоксиэфедрин	149,23	*S*	+17,9 (В) [д]	
Эфедрин	165,23	α*R*, β*R*	−41 (В—HCl)	
Ментол	156,26	1*R*, 2*R*, 5*R*	−50 (В—Э)	

Продолжение

Реагент	Мол. вес	Абсолютная конфигурация	$[\alpha]_D$ (растворитель) [а]	Литература [б]
Ментиламин	155,18	1*R*, 2*R*, 5*R*	−32 (Э)	2
Морфин	285,33	[в]	−132 (*M*) [г]	
1-(1-Нафтил)этиламин	171,24		+81,35 (н)	
1-(2-Нафтил)этиламин	171,24			
α-Фенетиламин	121,18	*R*	+39 (*M*)	2
Хинидин	324,41	[в]	+230 (ХФ)	
Хинин	324,41	[в]	−117 (ХФ)	
Стильбендиамин	212,3			
Стрихнин	334,4	[в]	−139 (ХФ)	
		Реагенты для разделения аминов и спиртов		
3β-Ацетокси-Δ^5-этиеновая кислота	360,48	[в]		66
3-Бромкамфор-8-сульфокислота	311,21	[в]	−92 (В)	66
Камфорная кислота	200,23	1*S*, 3*S*	+48 (Э)	
Камфор-10-сульфокислота	232,30	1*R*	+43 (Э)	66
Хлорангидрид камфор-10-сульфокислоты	250,74	1*R*	+32 (ХФ)	66
O,O′-Диацетилвинная кислота	234,2			
O,O′-Дибензоилвинная кислота	258,31	2*R*, 3*R*	−118 (Э)	
6,6′-Динитро-2,2′-дифеновая кислота	332,2			
O,O′-Ди-*n*-толуилвинная кислота	386,36	2*S*, 3*S*	+132 (Э)	66
Глутаминовая кислота	147,13	2*S*	+31 (6 н. HCl)	2
Гидратроповая кислота	150,18			
Яблочная кислота	134,09	2*S*	−2 (В)	
Миндальная кислота	152,15		−156 (В)	
Ментоксиуксусная кислота	214,3	1*R*, 2*R* 5*R*	−93 (*M*)	2
Хлорангидрид ментоксиуксусной кислоты	232,8	1*R*, 2*R*, 5*R*		29
Ментилизоцианат	181,3	1*R*, 2*R*, 5*R*		2
α-Фенетилизоцианат	147,18			
L-Пирролидон-5-карбоновая кислота	129,1	5*S*	−12 (В)	66
Винная кислота	150,09	2*S*, 3*S*	−12 (В)	2
Тартраниловая кислота	225,2	2*R*, 3*R*	+115 (*M*)	26
		Прочие реагенты		
Комплексообразующие и родственные реагенты [27]				
Циклодекстрин		[в]		14
Дезоксихолевая кислота	392,6	[в]		2
Дигитонин	1229,30	[в]	−54 (*M*)	30
2-(2,4,5,7-Тетранитро-9-флуоренилиденаминоокси)пропионовая кислота (ТАРА) (разделение гексагелицена, метилхолантенов)				11

Продолжение

Реагент	Мол. вес	Абсолютная конфигурация	$[\alpha]_D$ (растворитель) [а]	Литература [б]
Для разделения альдегидов и кетонов				
(+)-Бутан-2,3-дитиол	122,25	1*S*, 2*S*	—13 (н)	12
Через гидразонпроизводное миндальной кислоты				28
Через кеталь D-(—)-бутан-2,3-диола	90,42		—12,9 (н)	66
4-(4-Карбоксифенил) семикарбазидное производное (разделяемое по карбоксигруппе)				66
Через енамины с помощью камфор-10-сульфокислоты				66
Общая методика				2
Для разделения скошенных олефинов				
Комплекс $PtCl_2$ (олефин) (оптически активный амин) (*транс*-циклооктен)				13, 66
Для разделения солей (через кислый дибензоилтартрат серебра)				31
Асимметрическая индукция, деструкция или методика кинетического разделения				20, 25
Биохимическое разделение (применение ферментов) [е]				20, 25

[а] Вращение около 20° для предположительно оптически чистого вещества; приведенные значения получены из нескольких источников, включая выпуски [65] и данные поставщиков. Следует отметить, что в отношении правильных данных для оптически чистых веществ нет общего согласия; приведенные здесь значения являются максимальными из имеющихся в различных источниках и в большинстве случаев должны рассматриваться как оценочные значения (за исключением, возможно, лишь природных соединений — алкалоидов и т. д.). Для указания растворителей использованы следующие сокращенные обозначения: Б — бензол, ХФ — хлороформ, Э — этанол, М — метанол, В — вода, н — неразбавленное (чистое) вещество.

[б] В тех случаях, когда ссылка на литературу не указана, см. [25].

[в] См. [67, 68], где указаны структуры сложных молекул.

[г] В виде моногидрата.

[д] В виде хлоргидрата.

[е] О современных методах разделения α,β-ненасыщенных стероидных кетонов и определения их абсолютных конфигураций с помощью реакции со стероидной дегидрогеназой *Arthrobacter simplex* см. [70].

VI.Г.2. Хроматографические методы разделения оптически активных соединений

Эти методы в принципе могут быть весьма полезными, в особенности для соединений, не имеющих удобных для разделения функциональных групп; однако хроматографические методы разделения оптически активных соединений до сих пор не получили должного развития. Можно указать на большой обзор [15] (библиография включает 197 ссылок по 1966 г.) методов, использующих адсорбционную, газожидкостную и ионообменную хроматографию на диссимметрических сорбентах;

см. также [2]. Перечисленные в табл. 127 дополнительные примеры дают представление о современных хроматографических методах разделения оптически активных соединений.

Таблица 127

Методы хроматографического разделения оптически активных соединений

Хроматографический метод	Описание	Литература
Хроматография на бумаге	Применяется для разделения аминокислот с бензольным циклом, ароматических циклов не менее чем с двумя полярными заместителями, алкалоидов; используется обычная или обработанная (обрызгиванием) ферментами бумага	16
Тонкослойная хроматография	Применяется для разделения различных соединений; в качестве сорбентов используются смеси оптически активных силикагелей	17
Хроматография на колонке	Применяется для разделения многих соединений на ацетилцеллюлозе (фирменное название «Acetyl cellulose Woelm», см. гл. 6)	18
Хроматография на колонке	Применяется для частичного разделения аминокислот на полистироле, содержащем химически связанный комплексный ион (N-карбоксиметил-L-валин)меди(II)	15
Газожидкостная хроматография (ГЖХ)	Применяется для разделения 2-*н*-алканолов на колонках длиной от 50 до 100 *м*, заполненных эфирами N-трифторацетил-α-аминокислот. Дополнительные примеры использования ГЖХ см. [20, стр. 211]	19

VI.Д. ОПТИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА

Многие методы определения оптической чистоты тесно связаны с методами разделения оптически активных веществ; подробное обсуждение этих вопросов можно найти в обзоре [20], откуда заимствована большая часть изложенного ниже материала.

VI.Д.1. Определения

Оптической чистотой вещества называется отношение $p = [\alpha]/[A]$ (поляриметрическая чистота), где $[\alpha]$ — удельное вращение вещества, а $[A]$ — удельное вращение чистого энантиомера ($[A]$ называется также абсолютным вращением).

Энантиомерной чистотой вещества называется мера превышения одного энантиомера над другим, которая определяется отношением

$$\left|\frac{R-S}{R+S}\right| = 2R - 1,$$

где R и S — соответствующие мольные доли энантиомеров ($R + S = 1$). Оптическая чистота вещества обычно совпадает с его энантиомерной чистотой; поэтому на практике в обоих случаях используется термин «оптическая чистота». Однако по крайней мере в одном случае (для 2-этилметилянтарной кислоты) [22] величина $[\alpha]$ не является линейной функцией концентрации энантиомера и, следовательно, энантиомерная чистота не совпадает с оптической чистотой вещества; неизвестно, насколько общим является такой случай.

VI.Д.2. Методы определения оптической чистоты, включающие действительное разделение энантиомеров или диастереомерных производных

а. Кинетическое разделение (метод основан на различии скоростей реакций энантиомеров с хиральными реагентами) [20, 2].

б. Газовая хроматография (метод основан на разделении и количественном анализе диастереомерных производных) [20].

VI.Д.3. Методы определения оптической чистоты, не включающие разделения

а. Изотопное разбавление [20]

Обычно m граммов меченого (например, ^{14}C, ^{2}H) рацемического материала с активностью S_0 добавляют к n граммам немеченого материала, имеющего вращение $[\alpha]$; последующее разделение (или в общем случае оптическое фракционирование) дает образец с новым значением вращения $[\alpha_i]$ и новым значением активности S_i, причем

$$[A]^2 = \frac{S_i n^2 [\alpha]^2 - S_0 mn [\alpha][\alpha_i]}{S_i (m+n)^2 - S_0 m (m+n)}$$

(что позволяет найти величину $p = [\alpha]/[A]$). Следует отметить, что в последнее время разработана очень чувствительная методика радиоактивного анализа содержания рацематов в пептидах (для концентраций 0,001—1%) [23].

б. Дифференциальная микрокалориметрия [20]

Для энантиомеров R и S, которые образуют рацемические соединения (рацематы) с теплотой плавления ΔH_p и температурой плавления T_p, смесь неизвестного R, S-состава с температурой плавления T обладает оптической чистотой, определяемой следующим соотношением:

$$\ln 4RS = \ln 4(1-R^2) = [\Delta H_p/R_r][(1/T_p) - (1/T)],$$

где R_r — газовая постоянная, R и S — мольные доли энантиомеров.

в. Спектроскопия ЯМР [20, 21]

Метод основан на определении интегральных интенсивностей сигналов ЯМР магнитных ядер для диастереомерных производных в ахиральном (оптически неактивном) растворителе или для смеси энантиомеров в хиральном растворителе (например, в α-фенетиламине, 2,2,2-трифтор-1-фенилэтаноле; в различных карбинолах). Имеются сообщения о разработке усовершенствований этого метода [33] с использованием оптически активных реагентов, сдвигающих ЯМР.

VI.E. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*)

1**. *Crabbe P.*, ORD and CD in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco, 1965.
1a. *Crabbe P.*, Topics in Stereochemistry, 1. 93 (1967).
2. *Илиел Э.*, Стереохимия соединений углерода, «Мир», М., 1965.

* См. также разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

** На русский язык переведена одноименная книга: «Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии», «Мир», М., 1970, которая включает доклад П. Краббе, а также доклады и оригинальные работы ряда ученых (К. Джерасси, К. Мислоу, Г. Шпатнке, А. Московица и других), представленные в научной школе в Бонне осенью 1965 г. — *Прим. перев.*

3. *Джерасси К.*, Дисперсия оптического вращения. Применение в органической химии, ИЛ, М., 1962.
4. *Веллюз Л.*, *Легран М.*, *Грожан М.*, Оптический круговой дихроизм, «Мир», М., 1967.
5. *Brewster J. H.*, Topics in Stereochemistry, **2**, 1 (1967) (имеется обширная библиография).
6. *Moscowitz A.*, Tetrahedron, **13**, 48 (1961).
7. *Mislow K.*, *Berger J.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1956 (1962).
8. *Bunnenberg E.*, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2823 (1962).
9. *Mislow K.*, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2329 (1963).
10. *Mislow K.*, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1455 (1962).
11. *Newman M. S.*, *Lednicer D.*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 4765 (1956); *Newman M. S.*, *et al.*, J. Org. Chem., **31**, 4293 (1966); Org. Syn., **48** (1968).
12. *Corey E. J.*, *R. Mitra*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2938 (1962).
13. *Cope A. C.*, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3276 (1963); **92**, 1243 (1970).
14. *Cramer F.*, *Dietsche W.*, Chem. Ber., **92**, 378 (1959).
15. *Рогожин С.*, *Даванков В.*, Усп. хим., **37**, 1327 (1968); *Buss D.*, *Vermeulen T.*, Ind. Eng. Chem., **60**, 12 (1968).
16. *Hais I. M.*, *Macek K.*, Paper Chromatography, Academic Press, New York, 1963, pp. 74, 450, 462, 580, 586, 848.
17. *Marini-Bettolo G.*, Thin Layer Chromatography, Elsevier, New York, 1964, p. 9.
18. *Lüttringhaus A.*, *Hess V.*, *Rosenbaum H.*, Z. Naturforsch., **22b**, 1296 (1967).
19. *Gil-Av E.*, *Feibush B.*, *Charles-Singer R.*, Tetrahedron Lett., 1009 (1966); *Charles-Singer R.*, *Gil-Av E.*, ibid., 4231 (1966).
20. *Raban M.*, *Mislow K.*, Topics in Stereochemistry, **2**, 199 (1967).
21. *Pirkle W. H.*, *Beare S. D.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5150 (1969); **93**, 2817 (1971).
22. *Horeau A.*, Tetrahedron Lett., 3121 (1969).
23. *Kemp D.*, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1043 (1970).
24. *Velluz L.*, Substances Naturelles de Synthèses, Vol. IX, Masson et Cie, Paris, 1954.
25. *Theilaker W.*, in «Methoden der Organischen Chemie», Houben-Weyl, Vol. 4, Part 2, Ch. 7, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
26. *Montzka T.*, *Pindell T.*, *Matiskella J.*, J. Org. Chem., **33**, 3993 (1968) (описано несколько замещенных тартраниловых кислот).
27. *Newman M. S.*, Steric Effects in Organic Chemistry, J. Wiley, New York, 1956, Ch. 10, pp. 472—478 (общее обсуждение).
28. *Bott K.*, Tetrahedron Lett., 4569 (1965).
29. *Johnson W. S.*, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2832 (1952); *Bachmann W.*, *Cole W.*, *Wilds A.*, ibid., **62**, 824 (1940); *Cook J. W.*, *et al.*, J. Chem. Soc., **1950**, 911. О реагентах, используемых для разделения, см. Org. Syn., Coll. Vol. III, pp. 544, 547 (1955).
30. *Woodward R. B.*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4223 (1952).
31. *Bosnich B.*, *Wild S.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 459 (1970).
32. *Arigoni D.*, *Eliel E. L.*, Topics in Stereochemistry, **4** (1969); *Verbit L.*, in «Progress in Physical Organic Chemistry», Vol. 7, A Streitwieser, Jr., and R. W. Taft, Eds., Wiley-Intersciences, New York, 1970.
33. *Whitesides G. M.*, *Lewis D. W.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6979 (1970); **93**, 5914 (1971); *Goering H. L.*, *Eikenberry J.*, *Koermer G.*, ibid., **93**, 5913 (1971).
34. *Sargeson A. M.*, in «Chelating Agents and Metal Chelates», F. P. Dwyer and D. P. Mellor, Eds., Academic Press, New York, 1964, pp. 193—198.
35. *Snyder R. V.*, *Angelici R. J.*, *Meck R. B.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2660 (1972).
36. *Fetizon M.*, *Hanna I.*, *Scott A. I.*, *Wrixon A. D.*, *Devon T. K.*, J. Chem. Soc. (D), **1971**, 545, см. также *Levin C.*, *Hoffmann R.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3446 (1972).
37. *Eric Nordlander J.*, *McCrary T.*, *Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 5135 (1972).
38. Angew. Chem., Internat. Ed., Engl., **5**, 385 (1966).
39. *Hanson K. R.*, J. Chem. Educ., **88**, 2731 (1966).
40. *Eliel E. L.*, J. Chem. Educ., **48**, 163 (1971).
41. *Mills J.*, *Klyne W.*, Progress in Stereochemistry, **1**, 177 (1954).
42. *Allen F.*, *Rogers D.*, J. Chem. Soc., (D), **1966**, 838; **1968**, 308; **1969**, 452.
43. *Хокинс К.*, Абсолютная конфигурация комплексов металлов, «Мир», М., 1974.
44. *Bergman R. G.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7405 (1969).
45. *Brewster J.*, Tetrahedron, **13**, 106 (1961).
46. *Harada N.*, *Nakanishi K.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3989 (1969).
47. *Brewster J. H.*, *Buta J. G.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2233 (1966).
48. *Litman B. J.*, *Schellman J. A.*, J. Phys. Chem., **69**, 978 (1965).
49. *Greenfield N. J.*, *Fasman G. D.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 177 (1970).
50. *Ripperger H.*, Angew. Chem., **79**, 721 (1967).
51. *Smith H. E.*, *Willis T. C.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2282 (1971).
52. *Harada N.*, *Ohashi M.*, *Nakanishi K.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7349 (1968).
53. *Harada N.*, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5577 (1971).
54. *Pirkle W.*, *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2817 (1971).

55. Tables de Constantes Selectionées, Vols. 6, 9, 10, 11, 14 (Pouvoir Rotatoire Naturel), Pergamon Press, Elmsford.
56. *Lowry T. M.*, in «International Critical Tables», Vol. VII, McGraw-Hill, New York, 1930, pp. 355—488.
57. *Kuhn W., Martin H.*, in «Zahlenwerte und Functionen», Landolt-Bornstein, Vol. II, Part 8, Springer-Verlag, Berlin, 1962, pp. 5-676—5-814.
58. Handbook of Analytical Chemistry, Meites L., Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 6-240—6-270.
59. Физические методы исследования и свойства неорганических соединений, «Мир», М., 1970, гл. 5.
60. *Boyle P. H.*, Methods of Optical resolution, Quart. Rev., **25**, 323 (**1971**) (библиография включает 132 названия).
61. *Wilen S.*, Resolving Agents and Resolutions in Organic Chemistry, **Topics** in Stereochemistry, **6**, 107 (1971) (библиография включает 384 названия).
62. *Моррисон Дж., Мошер Г.*, Асимметрические органические реакции, «Мир», М., 1973.
63. *Brunner H.*, Optical Activity from Asymmetric Transition Metal Atoms, Angew. Chem., Internat. Ed., Engl., **10**, 249 (1971).
64. *Pincock R. E., et al.*, Science, **174**, 1018 (1971).
65. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, 45th ed., 1964, p. E130; 50th ed., 1969, p. E255.
66. *Физер Л., Физер М.*, Реагенты для органического синтеза, т. I—V, «Мир», М., 1970—1971.
67. Merck Index., 7th or 8-th ed.
68. Словарь органических соединений, *Хейльброн И., Бэнбери Г. М.*, ИЛ, М., т. I—III, 1949.
69. *Jacobus J.*, частное сообщение.
70. *Fried J., Green M. J., Nair G. V.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4136 (1970).

VII. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

В этом разделе содержатся основные данные, необходимые для интерпретации масс-спектров и вычисления масс ионов. Подробные сведения о естественном содержании и точных значениях масс изотопов приведены в гл. 2 (см. табл. 45). Для более подробного ознакомления с проблемами масс-спектрометрии рекомендуется литература [1—12], приведенная в разд. VII.З.

VII.А. ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ *)

В табл. 128 приведены франк-кондоновские (вертикальные) потенциалы ионизации (ПИ) ряда нейтральных веществ (имеется в виду процесс $R + e \rightarrow R^{+\cdot} + 2e$). Во всех случаях, когда не сделано специальной оговорки, приведенные значения ПИ определены фотоионизацией и соответствуют наиболее точным из доступных данных. Все данные заимствованы из публикации [13] Национального бюро стандартов США. Значения ПИ приведены в эВ (1 эВ = 23, 0609 ккал/моль).

В тех случаях, когда ПИ определены не методом фотоионизации, вслед за приведенным значением в скобках указано сокращенное на-

* Здесь приведены только первые потенциалы ионизации соединений. Большой интерес для выяснения электронного строения соединений представляет также исследование их более высоких потенциалов ионизации, которое выполняется методом фотоэлектронной спектроскопии. Этот метод, предложенный почти одновременно А. Терениным, Ф. Вилесовым и Б. Курбатовым в СССР и Д. Тернером и М. Аль-Джобури в Англии (1961—1962 гг.), бурно развивается в настоящее время. См., например, книгу Бейкера А. и Беттериджа Д., «Фотоэлектронная спектроскопия» («Мир», М., 1975) и обзор Тернера в книге «Физические методы исследования и свойства неорганических соединений» («Мир», М., 1970). — *Прим. перев.*

Таблица 128

Вертикальные потенциалы ионизации нейтральных веществ

Вещество (R)	ПИ, эВ
1. Неорганические вещества	
H	12,6 (ОС)
D	13,6 (ОС)
H_2	15,42
D_2	15,46
He	24,6
Ne	21,8
$Ar(^2P_{3/2})$	15,75
$Kr(^2P_{3/2})$	14,0
$Xe(^2P_{3/2})$	12,13
F_2	15,7 (ОС)
$Cl_2(^2\Pi_{3/2g})$	11,48
$Br_2(^2\Pi_{3/2g})$	10,53
$I_2(^2\Pi_{3/2g})$	9,28
$HF(^2\Pi)$	15,77 (ЭРП)
$HCl(^2\Pi_{3/2})$	12,74
HBr	11,62
$HI(^2\Pi_{3/2})$	10,38
2. Углеводороды	
C	11,3 (ОС)
$CH_3^{\bullet}$	9,82
CH_4	12,70
CD_4	12,88
C_2H_2	11,40
C_2D_2	11,42
C_2H_4	10,51
C_2H_6	11,52
C_3H_4	
аллен	10,2 (ПГ)
пропин	10,36
циклопропен	9,95 (ПГ)
C_3H_6	
пропен	9,73
циклопропан	10,1
C_3H_8	11,14
C_4H_2 (1,3-бутадиин)	10,2 (ИТ)
C_4H_6	
1,2-бутадиен	9,57 (ПГ)
1,3-бутадиен	9,08
1-бутин	10,18
2-бутин	9,9 (ИТ)
C_4H_8	
1-бутен	9,58
цис-2-бутен	9,13
транс-2-бутен	9,13
изобутен	9,23
циклобутан	10,58 (ПГ)
C_4H_{10}	
бутан	10,63
изобутан	10,57
C_5H_6 (циклопентадиен)	8,9 (ПГ)
C_5H_8	
1,2-пентадиен	9,42 (ПГ)
1,3-пентадиен	8,68 (ПГ)
2,3-пентадиен	9,26 (ПГ)
1,4-пентадиен	9,58 (ПГ)
циклопентен	9,01
C_5H_{10}	
1-пентен	9,50
цис-2-пентен	9,11 (ПГ)
транс-2-пентен	9,06 (ПГ)
2-метил-1-бутен	9,12
2-метил-2-бутен	8,67
циклопентан	10,9 (ПГ)
C_6H_{12}	
пентан	10,35
изопентан	10,32
неопентан	10,35
C_6H_4 (дегидробензол)	9,75
C_6H_6 (бензол)	9,25
C_6D_6 (бензол-D_6)	9,25
C_6H_{10} (циклогексен)	8,94
C_6H_{12}	
1-гексен	9,45
2,3-диметил-2-бутен	8,30
циклогексан	9,88
C_6H_{14}	
гексан	10,18
изогексан	10,12
3-этилбутан	10,08
C_7H_8	
толуол	8,82
циклогептатриен	8,55 (ПГ)
C_7H_{10} (норборнен)	9,0 (ПГ)
C_7H_{14} (метилциклогексан)	9,85
C_7H_{16} (гептан)	9,90
C_8H_6 (фенилацетилен)	8,82
C_8H_8	
стирол	8,47
циклооктатетраен	7,99
кубан	8,74 (ЭРП)
C_8H_{10}	
этилбензол	8,76
о-ксилол	8,56
м-ксилол	8,56
п-ксилол	8,44

Продолжение

Вещество (R)	ПИ, эВ
C_8H_{18} (изооктан)	9,86
C_9H_{12} (триметилбензол)	
1,2,3-	8,48
1,2,4-	8,40
1,3,5-	8,39
$C_{10}H_8$	
нафталин	8,12
азулен	7,43 (ОС)
$C_{10}H_{18}$ (декалины)	
цис	9,61 (ЭРП)
транс	9,61 (ЭРП)
$C_{12}H_{10}$ (бифенил)	8,27
$C_{14}H_{10}$	
дифенилацетилен	8,85 (ПГ)
антрацен	7,55 (ПГ)
фенантрен	8,10 (ПГ)
3. Соединения с гетероатомами	
$N_2(X^2\Sigma_g^+)$	15,56
NH_3	10,15
$NO(X^1\Sigma^+)$	9,25
$N_2O(X^2\Pi_{1/2})$	12,89 (ОС)
NO_2	9,78
CH_3NH_2	8,97
CH_2N_2 (диазометан)	8,99 (ОС)
CH_3CN	12,21
$C_2H_5NH_2$	8,86
$(CH_3)_2NH$	8,24
CH_2CHCN	10,91
C_2H_5CN	11,84
$C_2H_6N_2$ (азометан)	8,65 (ПГ)
$(CH_3)_3N$	7,82
C_4H_5N (пиррол)	8,20
C_5H_5N (пиридин)	9,23
$C_6H_5NH_2$ (анилин)	7,69
C_6H_5CN (бензонитрил)	9,71
$C_6H_5CH_2NH_2$	7,56
$(C_6H_5)_2NH$	7,25
$(C_6H_5)_3N$	6,86
$O_2(X^2\Pi_g)$	12,06
O_3	11,7
H_2O	12,61
D_2O	12,64
$CO(X^2\Sigma^+)$	14,01 (ОС)
$CO_2(X^2\Pi_g)$	13,79 (ОС)
CH_2O	10,90
CH_3OH	10,85
$HCOOH$	11,05
CH_3CHO	10,21
CH_3OCH_3	9,96 (ОС)
CH_3CH_2OH	10,48
CH_3COOH	10,35
CH_3COCH_3	9,69
CH_3COOCH_3	10,27
CH_3CH_2CHO	9,98
CH_2CHCH_2OH	9,67
C_4H_4O (фуран)	8,89
$(C_2H_5)_2O$	9,53
C_4H_8O (тетрагидрофуран)	9,42 (ОС)
$C_4H_8O_2$ (*n*-диоксан)	9,13
C_6H_5OH	8,50
$C_6H_4O_2$ (*n*-бензохинон)	9,67
$C_6H_5OCH_3$	8,20
C_6H_5CHO	9,51
$C_6H_5COCH_3$	9,27
$(C_6H_5)_2O$	8,82 (ПГ)
$(C_6H_5)_2CO$	9,46 (ПГ)
$HCONH_2$	10,25
CH_3CONH_2	9,77
$C_6H_5CONH_2$	9,4 (ПГ)
$C_6H_5NHCOCH_3$	8,39 (ПГ)
CH_3NO_2	11,08
$C_6H_5NO_2$	9,92
$C_6H_6N_2O_2$ (*n*-нитроанилин)	8,85 (ПГ)
$C_6H_5NO_3$ (*n*-нитрофенол)	9,52 (ПГ)
$CH_3Cl(^2E_{1/2})$	11,26
$CH_3Br(^2E_{1/2})$	10,53
$CH_3I(^2E_{1/2})$	9,54
C_6H_5F	9,19
C_6H_5Cl	9,07
C_6H_5Br	8,98
C_6H_5I	8,62
$(CH_3)_4Si$	9,5 (ПГ)
H_2S	10,42
$CS_2(^2\Pi_{3/2g})$	10,08
SO_2	12,34
CH_3SH	9,44
$(CH_3)_2S$	8,68
C_4H_4S (тиофен)	8,86
C_6H_5SH	8,32
$C_6H_5SCH_3$	8,9 (ПГ)

звание метода определения ПИ: ОС — оптическая спектроскопия, ПГ — метод полулогарифмических графиков, ИТ — метод исчезающего тока, ЭРП — метод экстраполяции разности потенциалов, ЗРП — метод задерживающей разности потенциалов. В некоторых случаях после формулы вещества указано электронное состояние образующегося при ионизации иона, например $Ar(^2P_{3/2})$.

VII.Б. ДУБЛЕТЫ, ЧАСТО ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В МАСС-СПЕКТРАХ, И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИМ РАЗНОСТИ МАСС (ТАБЛ. 129)

Таблица 129

m/e	Дублет	ΔM, 10^3 а. е. м.	m/e	Дублет	ΔM, 10^3 а. е. м.
2	H_2—D	1,549	30	N_2H_2—$C^{18}O$	22,637
12	C—H_{12}	93,900		N_2D—$C^{18}O$	21,088
13	CH—^{13}C	4,468		^{15}NNH—$C^{18}O$	11,847
	$^1/_2(C_2D)$—^{13}C	3,694		^{15}NNH—COD	1,991
14	CD—N	11,030		N_2D—^{13}COH	14,153
	N—^{13}CH	8,109		N_2D—$C^{17}OH$	13,294
	CH_2—N	12,579		C_2H_6—NO	48,952
	$^1/_2(CO)$—^{13}CH	13,726	31	C_2H_7—FC	56,373
15	NH—^{15}N	10,789		C_2H_7—^{15}NO	59,748
	CH_3—^{15}N	23,365		C_2H_7—$N^{17}O$	52,570
	CHD—^{15}N	21,817		$^{13}CCH_6$—^{15}NO	55,284
16	CH_4—O	36,384		C_2H_6D—^{15}NO	58,203
	NH_2—O	23,809		C_2H_5D—$N^{17}O$	51,020
	$^{13}CH_3$—O	31,919	32	O_2—S	17,754
	^{15}NH—O	13,021		C_2H_8—S	90,524
	ND—O	22,262		C_2H_8—$N^{18}O$	60,363
	CH_2D—O	34,838		$^{13}CCH_7$—$N^{18}O$	55,897
	CH_4—ND	14,124		C_2H_6D—$N^{18}O$	58,815
	$^{13}CH_3$—ND	9,653	36	C_3—$H^{35}Cl$	23,320
17	NH_3—^{17}O	27,415	37	C_3H—^{37}Cl	41,920
	$^{13}CH_4$—^{17}O	35,527		^{35}ClD—^{37}Cl	17,051
	$^{15}NH_2$—^{17}O	16,629	40	C_3H_4—Ar	68,918
	NHD—^{17}O	25,870		C_2NH_2—Ar	56,340
	CH_3D—^{17}O	38,444		C_2O—Ar	32,531
18	$^{15}NH_3$—^{18}O	24,421		C_3H_2D—Ar	67,371
	$H^{17}O$—^{18}O	7,793		C_2ND—Ar	54,793
	NH_2D—^{18}O	33,663		$C_2{}^{15}NH$—Ar	45,553
19	H_{19}—F	150,270	41	C_3H_5—N_2O	61,535
28	N_2—CO	11,234		N_2O—CS	28,937
	C_2H_2D—N_2	23,603		C_3H_8—^{28}SiO	90,761
	$^{13}CCH_3$—N_2	20,685	79	C_6H_7—^{79}Br	136,382
29	^{15}NN—COH	0,445		C_5H_3O—^{79}Br	99,998
	^{15}NN—^{13}CO	4,912		C_5H_5N—^{79}Br	123,807
	^{15}NN—$C^{17}O$	4,053	81	C_6H_9—^{81}Br	154,066
	N_2H—^{13}CO	15,701		C_5H_5O—^{81}Br	117,685
	N_2H—$C^{17}O$	14,842		C_5H_7N—^{81}Br	141,500
	$C^{17}O$—^{13}CO	0,859		$D^{79}Br$—^{81}Br	16,141
30	COD—^{13}COH	2,919			
	COD—$C^{17}OH$	2,060			

VII. В. ИОННЫЕ ФРАГМЕНТЫ, ЧАСТО ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В МАСС-СПЕКТРАХ

В табл. 130 указаны часто встречающиеся в масс-спектрах положительные ионы, которые образуются либо непосредственно из молекулярного иона, либо из последующих фрагментов. Подробный перечень типов ионных фрагментов можно найти в [2, стр. 461—474; 14].

Таблица 130

m/e	Ионные фрагменты
14	CH_2
15	CH_3
16	O
17	OH
18	H_2O, NH_4
19	F, H_3O
26	CN, C_2H_2
27	C_2H_3
28	CO, N_2, C_2H_4, CHNH
29	C_2H_5, CHO
30	NO, CH_2NH_2
31	CH_3O, CH_2OH
32	O_2
33	SH, CH_2F
34	H_2S
35	Cl
36	HCl
39	C_3H_3
40	CH_2CN, Ar
41	C_3H_5, C_2H_2NH, $CH_2CN + H$
42	C_3H_6
43	CH_3CO, C_2H_5N, C_3H_7
44	$CH_2CHO + H$, CO_2, CH_3CHNH_2, NH_2CO, $(CH_3)_2N$
45	CH_3CHOH, CH_2CH_2OH, CH_2OCH_3, CO_2H
46	NO_2
47	CH_3S, CH_2SH
48	$CH_3S + H$
49	CH_2Cl
51	CHF_2
53	C_4H_5
54	CH_2CH_2CN
55	C_4H_7, CH_2CHCO
56	C_4H_8
57	C_4H_9, C_2H_5CO, CH_3COCH_2
58	$CH_3COCH_2 + H$, $C_2H_5CHNH_2$, $(CH_3)_2NCH_2$, $C_2H_5NHCH_2$, C_2H_2S
59	CH_3OCO, $CH_2OC_2H_5$, $(CH_3)_2COH$, CH_3OCHCH_3, CH_3CHCH_2OH
60	$CH_2CO_2H + H$, CH_2ONO
61	$CH_3OCO + 2H$, CH_2CH_2SH, CH_2SCH_3
65	Циклопентадиенил-катион
67	C_5H_7
68	$(CH_2)_3CN$

Продолжение

m/e	Ионные фрагменты
69	C_5H_9, CF_3, $CH_3CHCHCHO$, $CH_2C(CH_3)CO$
70	C_5H_{10}
71	C_5H_{11}, C_3H_7CO
72	$CH_2COC_2H_5$, изомеры $C_4H_{10}N$, $(CH_3)_2NCO$
73	Гомологи ионов с *m/e* 59 (+CH_2-группы)
74	$CH_2CO_2CH_3 + H$
75	$C_2H_5OCO + 2H$, $CH_2SC_2H_5$, $CH(OCH_3)_2$, $(CH_3)_2CSH$
77	C_6H_5
78	$C_6H_5 + H$
79	$C_6H_5 + 2H$, Br
80	Пирролил-2-CH_2
81	Фуранил-2-CH_2, C_6H_9
82	CCl_2, C_6H_{10}, $(CH_2)_4CN$
83	C_6H_{11}, $CHCl_2$, тиофенил
85	C_6H_{13}, C_4H_9CO, $CClF_2$
86	$C_3H_7COCH_2 + H$, изомеры $C_5H_{12}N$
87	$C_3H_7CO_2$, гомологи ионов с *m/e* 73, $CH_3OCOCH_2CH_2$
88	$H + CH_2CO_2C_2H_5$
89	$C_3H_7OCO + 2H$, C_6H_5C
90	C_6H_5CH
91	$C_6H_5CH_2(C_7H_7)$, C_6H_5N, $(CH_2)_4Cl$
92	$C_5H_4NCH_2$ (пиридинил-CH_2)
93	CH_2Br, C_6H_5O (или C_6H_4OH), C_7H_9
94	2-Пирролоил (C_4H_4NCO), $C_6H_5O + H$
95	2-Фураноил (C_4H_3OCO)
96	$(CH_2)_5CN$
97	C_7H_{13}, $C_4H_3S—CH_2$ (тиофенил-2-CH_2)
99	C_7H_{15}, $C_6H_{11}O$
100	$C_4H_9COCH_2 + H$, изомеры $C_6H_{14}N$
101	C_4H_9OCO
102	$C_3H_7OCOCH_2 + H$
103	$C_4H_9OCO + 2H$, $C_5H_{11}S$, $(CH_3CH_2O)_2CH$
104	$C_2H_5CHONO_2$
105	C_6H_5CO, $C_6H_5C_2H_4$
106	$C_6H_5CHCH_2$
107	$C_6H_5CH_2O$, $HOC_6H_4CH_2$ (*о*- и *п*-)
108	N-метил-2-пирролоил
111	2-Тиофеноил
119	CF_3CF_2, $C_6H_5C_3H_6$, $CH_3C_6H_4C_2H_4$, $CH_3C_6H_4CO$
120	
121	HOC_6H_4CO, $CH_2C_6H_4OCH_3$, C_9H_{13},
123	FC_6H_4CO

Продолжение

m/e	Ионные фрагменты
125	C_6H_5SO
127	I
131	C_3F_5, $C_6H_5CHCHCO$
138	*o*-$HOC_6H_4CO_2 + H$
139	ClC_6H_4CO
143	$(CH_2)_4Br$
149	Ангидрид фталевой кислоты + H
154	Бифенил

VII.Г. НЕЙТРАЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ, ЧАСТО ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ В МАСС-СПЕКТРАХ (ТАБЛ. 131)

Нейтральные фрагменты обычно элиминируют из молекулярного иона или дочерних ионов; подробнее об этом см. в [2, стр. 461—474; 14].

Таблица 131

Формульная масса	Элиминирующий фрагмент	Формульная масса	Элиминирующий фрагмент
1	$H^{\bullet}$	47	$CH_3S^{\bullet}$
2	H_2	48	CH_3SH
15	$CH_3^{\bullet}$	49	$ClCH_2^{\bullet}$
16	$O^{\bullet}$	52	$F_2CH^{\bullet}$
17	$HO^{\bullet}$	53	$C_4H_5^{\bullet}$
18	$H_2O^{\bullet}$	54	$CH_2CHCHCH_2$
19	$F^{\bullet}$	55	$CH_2CH^{\bullet}CHCH_3$
20	HF	56	C_4H_8, CH_3CONH_2
26	C_2H_2, $NC^{\bullet}$	57	$C_4H_9^{\bullet}$, $C_2H_5CO^{\bullet}$
27	$CH_2CH^{\bullet}$, HCN	58	C_4H_{10}, $SCN^{\bullet}$
28	C_2H_4, CO	59	$C_3H_7O^{\bullet}$, $CH_3OCO^{\bullet}$
29	$C_2H_5^{\bullet}$, $^{\bullet}CHO$	60	CH_3CO_2H, C_3H_7OH
30	NO, C_2H_6, CH_2O, $H_2NCH_2^{\bullet}$	61	$C_2H_5S^{\bullet}$
31	CH_3NH_2, $HOCH_2^{\bullet}$, $CH_3O^{\bullet}$	62	$H_2S + C_2H_4$
32	CH_3OH, $H_2O + C_2H_4$	63	$C_2H_4Cl^{\bullet}$
33	$HS^{\bullet}$	67	$C_5H_7^{\bullet}$
34	H_2S	68	$CH_2C(CH_3)CHCH_2$
35	$Cl^{\bullet}$	69	$F_3C^{\bullet}$, $C_5H_9^{\bullet}$
36	HCl	71	$C_5H_{11}^{\bullet}$
37	H_2Cl	72	C_5H_{12}
39	$C_3H_3^{\bullet}$	73	$C_2H_5CO_2^{\bullet}$, $C_2H_5OCO^{\bullet}$
40	CH_3CCH	74	$C_4H_{10}O$
41	$CH_2CHCH_2^{\bullet}$	76	$H_2S + C_3H_6$
42	CH_2CO, *цикло*-C_3H_6, CH_2CHCH_3	79	$Br^{\bullet}$
43	$C_3H_7^{\bullet}$, $CH_3CO^{\bullet}$, $CH_2CHO^{\bullet}$, HNCO	80	HBr
44	CO_2, C_3H_8, $H_2NCO^{\bullet}$, C_2H_4O	88	$F_2ClC^{\bullet}$
45	$C_4H_9^{\bullet}$, $C_2H_5O^{\bullet}$	122	$C_6H_5CO_2H$
46	C_2H_5OH, $H_2O + C_2H_4$, $O_2N^{\bullet}$	127	$I^{\bullet}$
		128	HI

VII.Д. ТОЧНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАСС. СТАНДАРТЫ И СОПОСТАВЛЕНИЕ ПИКОВ

Некоторые вещества, дающие фрагменты с точно установленной массой и составом, часто добавляют к исследуемым неизвестным соединениям в качестве внутренних стандартов. При этом преследуются две цели: во-первых, заполнить большие пробелы между пиками (которые могут возникать в спектре исследуемого неизвестного соединения), чтобы облегчить правильный отсчет масс; во-вторых, сопоставить положения близких пиков в масс-спектрометрии высокого разрешения, что позволяет определять точные значения масс и молекулярные формулы, соответствующие отдельным пикам (полезным руководством по этой методике является монография [9]). Существуют специально разработанные вычислительные программы для расчета на ЭВМ теоретических интенсивностей изотопных пиков в масс-спектрах, соответствующих заданным формулам; см. об этом [15].

В табл. 132 указаны наиболее распространенные внутренние стандарты с широким диапазоном масс; указанный приближенный диапазон масс каждого стандарта определен по наличию в нем достаточно интенсивных калибровочных пиков.

Таблица 132

Внутренние стандарты для калибровки масс-спектров

Стандартное вещество	Свойства [а]	Диапазон масс	Изготовители [б, в]
Перфторкеросин	Фракция с низкой т. кип. (~90 °C)	19—300	*1, 2, 3*
Перфторкеросин [г]	Фракция с высокой т. кип. (~210 °C)	19—800	*1, 2, 3*
Перфтортригептилтриазин [д]		600—1600	*2*
Перфтортрибутиламин $(C_4F_9)_3N$	170—180 °C	65—650	*1, 2, 3*

[а] Рекомендации по контролируемому введению вещества, калибрующего массы, в масс-спектрометр высокого разрешения см. в [16].

[б] *1.* «Pierce Chemical Company» (США); *2.* «Peninsular Chemresearch» (США); *3.* «Columbia Organic Chemicals Co.» (США).

[в] Фирма «Varian Associates» (США) выпускает специальный набор стандартов для масс-спектрометрии, который состоит из следующих соединений (в скобках — калибруемый с их помощью диапазон масс): перфторалкан 225 (60—750); бромоформ (80—260); перфтортрибутиламин (65—650); 1,2-дихлорооктафтор-1-циклогексен (100—300); 1,1,2-трифтор-2-хлор-1,4-дибромбутан (90—310); 1,2-дибромтетрафторбензол (90—310); перфторгептилиодид (65—500); 1,1,2,2-тетрабромэтан (40—350); гексахлорциклопентадиен (40—230); гексахлорбутадиен (50—265); 1,3-дибромпропан (40—190); 1,1-дифтор-1,2,3,3-тетрахлор-2-пропен (40—220). Эти соединения имеют легко идентифицируемые и интенсивные пики. В каталоге, прилагаемом к указанному набору, приведены масс-спектры и дана точная масса, а также расшифровка всех используемых для калибровки пиков.

[г] Дополнительные сведения о перфторкеросине как удобном внутреннем стандарте для масс-спектрометрии отрицательных ионов см. в [17].

[д] Подробнее о перфтортригептилтриазине см. в [18].

VII.Е. ПИКИ В МАСС-СПЕКТРЕ ПЕРФТОРКЕРОСИНА, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ МАСС

В табл. 133 указаны пики в масс-спектре фракции перфторкеросина с высокой температурой кипения (~210 °C), которые более всего подходят для калибровки масс. Эти данные определены из стандартизованного спектра, полученного на спектрометре AEI MS-9.

Таблица 133

992,9378	$C_{21}F_{39}$	716,9569	$C_{17}F_{27}$	442,9729	$C_{10}F_{17}$	168,9888	C_3F_7
980,9378	$C_{20}F_{39}$	704,9569	$C_{16}F_{27}$	430,9729	C_9F_{17}	161,9904	C_4F_6
966,941	$C_{22}F_{37}$	692,9569	$C_{15}F_{27}$	418,9729	$C_{11}F_{15}$	149,9904	C_3F_6
954,941	$C_{21}F_{37}$	680,9569	$C_{14}F_{27}$	404,9761	$C_{10}F_{15}$	142,992	C_4F_5
942,941	$C_{20}F_{37}$	666,9601	$C_{16}F_{25}$	392,9761	C_9F_{15}	130,992	C_3F_5
930,941	$C_{19}F_{37}$	654,9601	$C_{15}F_{25}$	380,9761	C_8F_{15}	118,992	C_2F_5
916,9442	$C_{21}F_{35}$	642,9601	$C_{14}F_{25}$	368,9761	C_7F_{15}	111,9936	C_3F_4
904,9442	$C_{20}F_{35}$	630,9601	$C_{13}F_{25}$	354,9793	C_9F_{13}	99,9936	C_2F_4
892,9442	$C_{19}F_{35}$	616,9633	$C_{15}F_{23}$	342,9793	C_8F_{13}	92,9952	C_3F_3
880,9442	$C_{18}F_{35}$	604,9633	$C_{14}F_{23}$	330,9793	C_7F_{13}	80,9952	C_2F_3
866,9474	$C_{20}F_{33}$	592,9633	$C_{13}F_{23}$	318,9793	C_6F_{13}	69,9986	• $^{13}CF_3$
854,9474	$C_{19}F_{33}$	580,9633	$C_{12}F_{23}$	304,9825	C_8F_{11}	49,9968	CF_2
842,9474	$C_{18}F_{33}$	566,9665	$C_{14}F_{21}$	292,9825	C_7F_{11}	30,9984	CF
830,9474	$C_{17}F_{33}$	554,9665	$C_{13}F_{21}$	280,9825	C_6F_{11}	15,0235	CH_3
816,9506	$C_{19}F_{31}$	542,9665	$C_{12}F_{21}$	268,9825	C_5F_{11}		
804,9506	$C_{18}F_{31}$	530,9665	$C_{11}F_{21}$	254,9856	C_7F_9		
792,9506	$C_{17}F_{31}$	516,9697	$C_{13}F_{19}$	242,9856	C_6F_9		
780,9506	$C_{16}F_{31}$	504,9697	$C_{12}F_{19}$	230,9856	C_5F_9		
766,9537	$C_{18}F_{29}$	492,9697	$C_{11}F_{19}$	218,9856	C_4F_9		
754,9537	$C_{17}F_{29}$	480,9697	$C_{10}F_{19}$	204,9888	C_6F_7		
742,9537	$C_{16}F_{29}$	466,9729	$C_{12}F_{17}$	192,9888	C_5F_7		
730,9537	$C_{15}F_{29}$	454,9729	$C_{11}F_{17}$	180,9888	C_4F_7		

VII.Ж. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ИОНЫ

Некоторые ионы, образующиеся в ионном источнике масс-спектрометра, недостаточно устойчивы, чтобы достичь ионного детектора не распадаясь. Такие ионы называются метастабильными; они имеют среднее время жизни всего лишь порядка 1 мкс. Когда в ионном источнике масс-спектрометра образуется группа ионов с исходным отношением массы к заряду m_1/e, то бóльшая их часть либо достигает детектора и регистрируется в виде пика m_1/e, либо распадается с образованием нового фрагмента с отношением m_2/e еще до того, как покинет ионный источник; в последнем случае регистрируется отдельный пик m_2/e. Однако некоторые из исходных ионов (m_1/e) могут оказаться метастабильными и распасться, например, с образованием m_2/e после выхода из ионного источника, но до того, как они попадут в детектор. Такой «метастабильный переход» приводит к образованию в масс-спектре «метастабильного пика», обозначаемого m^* и идентифицируемого по низкой интенсивности и диффузной форме, а также по тому признаку, что он обычно соответствует нецелочисленной массе. Отношение m/e, при котором появляется в этом случае пик в масс-спектре, определяется соотношением

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1}.$$

«Метастабильный» пик оказывает очень большую помощь при анализе масс-спектра, поскольку он возникает в результате вполне определенного мономолекулярного распада и таким образом дает представление о связи конкретных ионов (фрагментов) в молекуле. Если такой распад действительно является мономолекулярным процессом, то интенсивность пика m^* должна быть прямо пропорциональна давлению образца в ионном источнике. Если же подобный переход вызывается

столкновениями, то его интенсивность должна иметь более высокую степенную зависимость от давления.

Существует несколько методов определения масс исходных и дочерних ионов (m_1 и m_2 соответственно), которые связаны с появлением метастабильного пика m^*. Так, в книге [1] опубликованы номограммы, использование которых, однако, представляет собой трудоемкую процедуру. Другой способ описан в книге [14]. По-видимому, простейший и наиболее точный способ основан на использовании таблиц [3], полученных с помощью ЭВМ. В эти таблицы включены возможные комбинации m_1 и m_2 для всех значений m^* от 1,00 до 498,00 с интервалом 0,01 единицы массы.

Для этой же цели может быть использована вычислительная программа PDP-8 FOCAL, описанная в работе [19].

VII.3. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *)

1. *Бейнон Дж.*, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, «Мир», М., 1964.
2. *Beynon J. H., Saunders R. A., Williams A. E.*, The Mass Spectra of Organic Molecules, Elsevier, New York, 1968.
3. *Beynon J. H.* et al., Table of Ion Energies for Metastable Transitions in Mass Spectrometry, Elsevier, New York, 1970.
4. *Beynon J. H., Williams A. E.*, Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry, Elsevier, New York, 1963.
5. *Biemann K.*, Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications, McGraw-Hill, New York, 1962.
6. *Будзикевич Г., Джерасси К., Уильямс Д.*, Интерпретация масс-спектров органических соединений, «Мир», М., 1966.
7. *Burlingame A. L.*, Topics in Organic Mass Spectrometry, Wiley-Interscience, New York, 1970.
8. *Kiser R.*, Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications, Prentice-Hall, New York, 1965.
9. *Lederberg J.*, Computation of Molecular Formulas for Mass Spectrometry, Holden-Day, San Francisco, 1964.
10. *McLafferty F. W.*, Ed., Mass Spectrometry of Organic Ions, Academic Press, New York, 1963.
11. *Porter Q. N., Baldas J.*, Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1971.
12. *Roboz J.*, Introduction to Mass Spectrometry Instrumentation and Techniques, Interscience, New York, 1968.
13. Ionisation Potentials, Appearence Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, NSRDS-NBS 26, June, 1969 (Superintendent of Documents, Government Printing Office, Washington).
14. *McLafferty F.*, Interpretation of Mass Spectra, Benjamin, New York, 1966, pp. 214—221.
15. *Dombek B., Lowther J., Carberry E.*, J. Chem. Educ., 48, 729 (1971).
16. *Shadoff L. A., Westover L. B.*, Anal. Chem., 39, 1048 (1967).
17. *Gohlke R. S., Thompson L. H.*, Anal. Chem., 40, 1004 (1968).
18. *Aczel T.*, Anal. Chem., 40, 1917 (1968).
19. *Brady L. E.*, J. Chem. Educ., 48, 469 (1971).

VIII. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

VIII.A. ВВЕДЕНИЕ

Общая литература по теории и применению спектроскопии ЯМР указана в конце разд. VIII [1—5]. Там же дана ссылка на современный обзор по приборам и выпускаемым в промышленности спектрометрам [6]; обсуждение техники эксперимента проводится и в работах [1, а — д].

* См. также *Драго Р.*, Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 1967; *Джонстон Р.*, Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков, «Мир», М., 1975 и разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

Основное условие ядерного магнитного резонанса выражается уравнением

$$h\nu = \frac{\mu H_0(1-\sigma)}{I},$$

где ν — частота радиоизлучения; H_0 — напряженность внешнего магнитного поля, приложенного к образцу (отметим, что бо́льшая напряженность магнитного поля требует большей частоты радиоизлучения); σ — константа магнитного экранирования для конкретного атома (определяемая его диамагнитной восприимчивостью); μ — магнитный момент ядра этого атома (см. данные о магнитных свойствах элементов в табл. 175); I — спиновое квантовое число ядра ($\pm^1/_2$ для протонов); h — постоянная Планка.

VIII.Б. ТЕРМИНОЛОГИЯ

Указанные ниже терминология и определения, используемые для представления данных по ЯМР, соответствуют принятым Американским обществом испытаний и материалов (ASTM) [60].

VIII.Б.1. Определения

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) — вид спектроскопии, которая исследует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением.

Полоса поглощения ЯМР (*полоса ЯМР*) — область спектра, в которой имеется детектируемый сигнал с одним или несколькими максимумами. (Обычно спектр состоит из нескольких полос поглощения.)

Ширина полосы ЯМР W — ширина наблюдаемой полосы ЯМР, измеренная на половине максимальной интенсивности и выраженная в герцах (1 Гц = 1 колебание/с).

Разрешение спектра ЯМР — минимальная ширина полосы ЯМР, которую позволяет наблюдать данный спектрометр.

Химический сдвиг — взятая с соответствующим знаком разность напряженностей магнитного поля (или частот) наблюдаемого сигнала ЯМР и некоторого условно выбранного эталонного сигнала (химический сдвиг выражается в миллионных долях, м. д.; см. ниже). (В работе [7] приведено более точное определение химического сдвига и общее обсуждение этого понятия на феноменологическом уровне. См. также приведенные ниже дополнительные комментарии и таблицы соединений, используемых в качестве эталонов. Для перевода величин сдвигов, выраженных в герцах, в миллионные доли используется соотношение $\delta\ (\text{м. д.}) = \frac{\text{сдвиг (Гц)}}{\text{радиочастота прибора (МГц)}}$.)

Константа спин-спинового взаимодействия (*КССВ ЯМР*) J — *мера* непрямого спин-спинового взаимодействия между различными магнитными ядрами одной молекулы; выражается в Гц.

Спин-спиновая мультиплетность — мультиплетность спектра, обусловленная непрямыми спин-спиновыми взаимодействиями различных ядер одной молекулы.

Скорость прохождения — скорость (выраженная в Гц/с), с которой изменяется напряженность магнитного поля или частота воздействующего на образец радиочастотного излучения при получении спектра ЯМР.

Боковые полосы — полосы, расположенные попарно более или менее симметрично относительно основной полосы, которые возникают

вследствие быстрого вращения образца во внешнем магнитном поле. (Изменение скорости вращения образца влияет на расстояние между боковыми полосами.)

Сателлиты ^{13}C — пары полос, расположенные почти симметрично относительно основной полосы и возникающие вследствие непрямого спин-спинового взаимодействия исследуемого ядра с ядрами изотопа ^{13}C (естественное содержание 1,108%), находящимися в той же молекуле.

VIII.Б.2. Требования к представлению спектров ЯМР

а. При указании безразмерных величин сдвигов или параметров экранирования предполагается наличие множителя 10^{-6} (м. д.).

б. Данные о положении пиков должны быть выражены в герцах.

в. Безразмерная шкала (сдвигов) и шкала частот должны иметь общее начало отсчета.

г. Стандартное направление прохождения должно соответствовать повышению напряженности внешнего магнитного поля (или понижению радиочастоты).

д. Стандартная ориентация спектра должна быть такой, чтобы более высоким напряженностям магнитного поля соответствовала правая часть спектра.

е. Пики, соответствующие поглощению, должны быть направлены вверх.

VIII.Б.3. Требования к публикации данных о спектрах ЯМР

а. В любых опубликованных данных о спектрах ЯМР должны быть указаны:

1) название растворителя и концентрация растворенного вещества;
2) название и концентрация внутреннего эталона;
3) название внешнего эталона;
4) температура образца;
5) способ измерения положения пиков;
6) радиочастота, при которой проводились измерения;
7) математические операции, использованные для анализа спектра;
8) значения точек отсчета на шкале частот (при ее использовании). Эти значения должны возрастать в направлении от сильного к слабому внешнему магнитному полю;
9) шкала сдвигов и шкала частот, которые должны иметь одинаковое направление.

б. При непосредственной публикации спектров дополнительно должны быть указаны:

1) скорость прохождения;
2) частоты обоих радиочастотных полей при использовании метода подавления спин-спинового взаимодействия или метода двойного резонанса.

в. Найденные из спектров химические сдвиги должны быть указаны в безразмерных единицах (м. д.), а величины расщепления — в единицах частоты (герцах).

VIII.Б.4. Дополнительные замечания

В работе [7] даны критические замечания к описанной выше системе определений и терминологии и предложены следующие выражения химического сдвига:

$$\delta_\nu = \frac{\nu_s - \nu_r}{\gamma\mu_B H_0} \cdot 10^6 = (\sigma_r - \sigma_s) \cdot 10^6$$

(для спектров, получаемых прохождением резонанса при изменении радиочастоты) и

$$\delta_H = \frac{\nu_0 (H_r - H_s)}{\gamma \mu_g H_r H_s} \cdot 10^6 = (\sigma_r - \sigma_s) \cdot 10^6$$

(для спектров, получаемых прохождением резонанса при изменении напряженности внешнего магнитного поля). В этих формулах ν_s и ν_r — резонансные частоты для образца и эталона соответственно; H_r и H_s — напряженности внешнего поля, необходимые для достижения резонанса в эталоне и образце; γ — гиромагнитное отношение для конкретного ядра; σ_r и σ_s — константы экранирования магнитного ядра в эталоне и образце (см. разд. VIII.A); μ_g — магнитная восприимчивость среды в пространстве между магнитом и образцом (сюда входят воздух в зазоре между полюсами магнита, ампула и растворитель). Разумеется, введение поправки в величину μ_g при проведении большинства экспериментов не обязательно.

VIII.В. ЭТАЛОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Как указано выше, все данные о химических сдвигах ЯМР должны приводиться в миллионных долях (м. д.) относительно эталонного сигнала какого-либо подходящего стандарта. Этот стандарт может быть растворен в исследуемом растворе (внутренний эталон) или помещен в отдельный сосуд, например в запаянный капилляр, находящийся внутри ампулы с образцом (внешний эталон). Вообще говоря, использование внутреннего эталона всегда предпочтительнее, если имеется уверенность, что он химически инертен по отношению к растворителю и исследуемому веществу. При использовании внешнего эталона приходится вводить поправку на разность магнитной восприимчивости стандарта и растворителя (если только они оба не находятся в ампулах сферической формы). В тех случаях, когда положение эталонного сигнала выбирают за начало отсчета шкалы сдвигов и когда образец и эталонное вещество находятся в цилиндрических ампулах,

$$\delta_{испр} = \delta_{набл} - \frac{2\pi}{3} (K_э - K_р) \cdot 10^6,$$

где $\delta_{испр}$ — исправленное значение химического сдвига; $\delta_{набл}$ — наблюдаемый химический сдвиг; $K_э$ и $K_р$ — объемная диамагнитная восприимчивость эталона или растворителя соответственно. Данные о магнитных восприимчивостях большого числа различных соединений приводятся в [I, в]. (Объемная восприимчивость тетраметилсилана равна $-0{,}543 \cdot 10^{-6}$ ед. СГСЭ.)

Ниже перечислены свойства, которыми по возможности должны обладать соединения, используемые в качестве эталонов. Очевидно, что часть этих требований не относится к внешним стандартам.

1. Эталонное вещество должно давать один пик как можно меньшей ширины.

2. Такой пик должен легко опознаваться и быть достаточно отдален от всех полос поглощения исследуемого образца.

3. Эталонное вещество должно быть химически инертно по отношению к исследуемому образцу и растворителю.

4. Эталонное вещество должно быть магнитно изотропным.

5. Оно должно быть растворимо в большом числе различных растворителей.

6. Оно должно обладать достаточно большой летучестью или каким-либо другим свойством, позволяющим легко удалить его из образца.

VIII.Г. ПРОТОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС (ПМР)

VIII.Г.1. Эталонные соединения

Общепринятым стандартом для ПМР (см. также ЯМР на ядрах ^{13}C) является тетраметилсилан (ТМС). В табл. 134 указаны другие эталонные вещества, применяемые в специальных случаях; там же указаны некоторые их свойства и положения пиков поглощения в м. д. (δ) относительно ТМС (в скобках указаны растворители). Положения этих пиков могут несколько изменяться в зависимости от растворителя. В некоторых старых работах в качестве стандарта использовалась вода, однако большая зависимость такого стандарта от температуры и растворителя делает применение воды нежелательным. Резонансный сигнал воды сдвинут приблизительно на 4,7 м. д. в сторону слабого поля от сигнала ТМС. Недавно было внесено предложение использовать вакуумную замазку фирмы «Dow Corning» в качестве *количественного* внутреннего стандарта для ПМР [61].

VIII.Г.2. Растворители

В табл. 135 помещен перечень некоторых растворителей, удобных для использования в спектроскопии ПМР. (Более подробный список растворителей можно найти в [10].) Разумеется, растворители, содержащие водород, могут использоваться лишь в том случае, если их собственное поглощение не перекрывается с областью, представляющей интерес для исследования. Самыми лучшими растворителями, не содержащими протонов и нашедшими наибольшее применение, являются четыреххлористый углерод, сероуглерод и двуокись серы. Первый из них поступает в продажу с добавкой внутреннего стандарта (1% ТМС). Другие растворители, указанные в табл. 135 и поступающие в продажу также с добавкой внутреннего стандарта, отмечены значком (§). В качестве внутреннего стандарта во всех случаях, кроме D_2O, в растворители добавляют ТМС, а с D_2O применяют ДСС (см. табл. 134). Указанные в таблице температуры кипения и плавления растворителей относятся к водородсодержащим соединениям, не замещенным дейтерием; если они даны для дейтерозамещенных соединений, то это отмечено звездочкой. Приближенное положение резонансных пиков остаточных протонов указано сдвигами от сигнала ТМС в м. д. Следует иметь в виду, что неполное замещение дейтерием может приводить к уширению или расщеплению пиков остаточных протонов либо из-за дейтероводородного взаимодействия, либо из-за неэквивалентности оставшихся незамещенными протонов. При использовании недейтерированного растворителя область, затрудненная для наблюдения, может иметь ширину 2—3 м. д.

Смеси растворителей, применяемые при очень низких температурах, указаны в табл. 239. Два подробных обзора о роли растворителя в ПМР указаны в [11, а, б].

VIII.Г.3. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ПМР

Диаграмма химических сдвигов ПМР, представленная на рис. 41, заимствована из статьи [12].

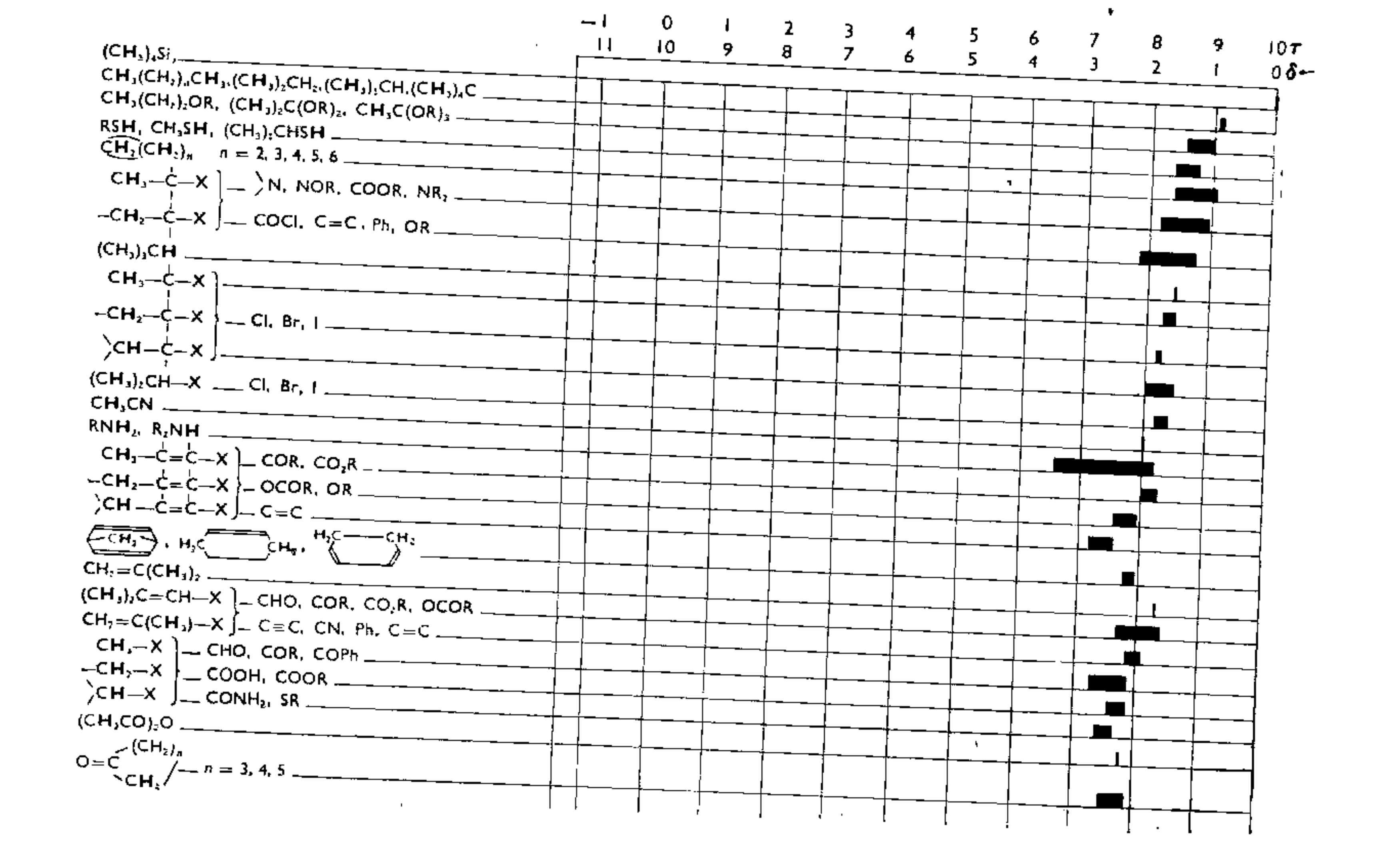
Таблица 134

Эталонные соединения для ПМР

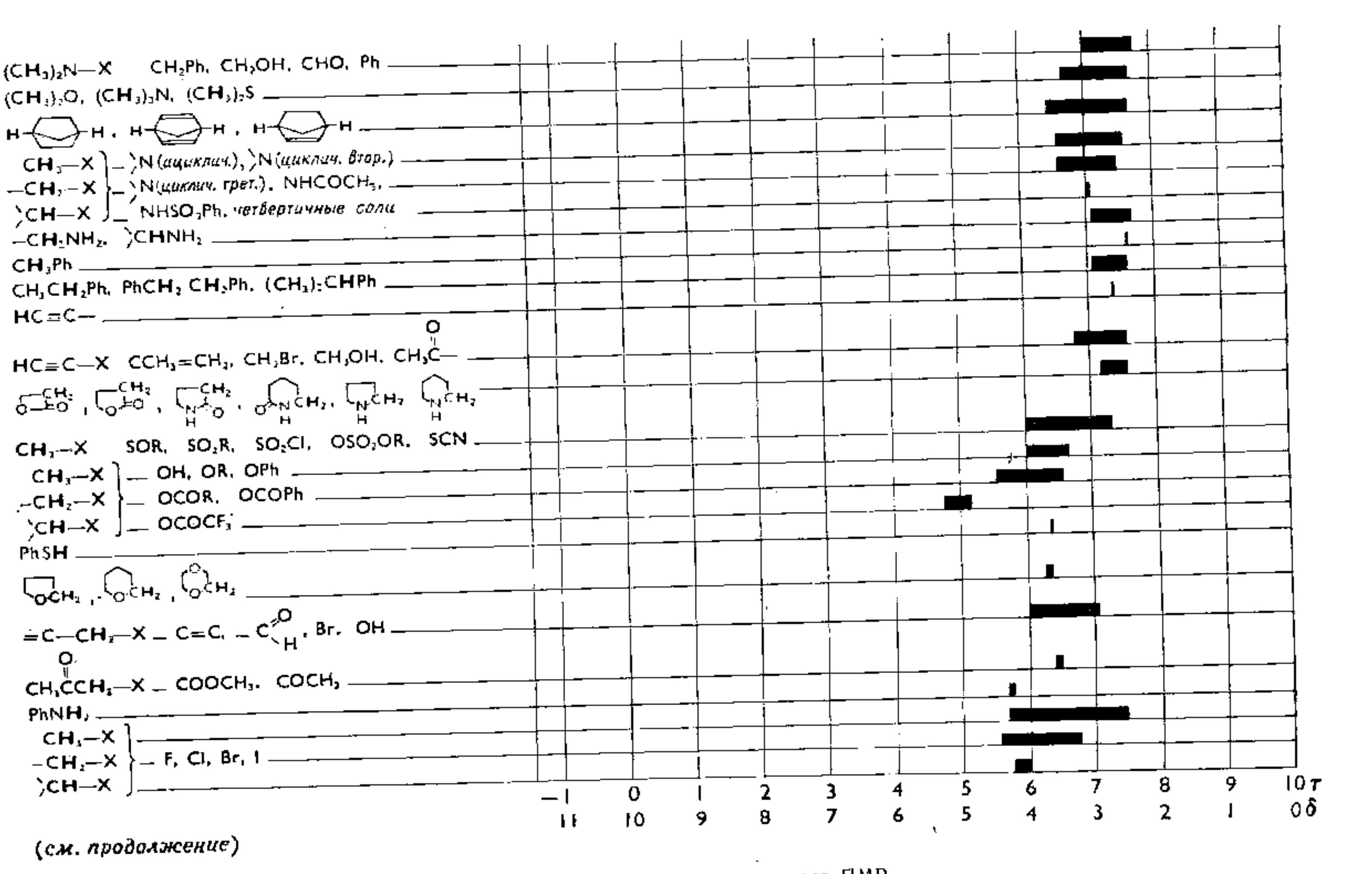
Соединение	Формула	δ, м. д. [a]	Примечания
Тетраметилсилан (ТМС)	$(CH_3)_4Si$	(0,00)	Наиболее употребительный стандарт; нерастворим в воде; т. кип. 28 °C
Натриевая соль 3-(триметилсилил)-тетрадейтеропропионовой кислоты	$(CH_3)_3SiCD_2CD_2CO_2Na$	0,00 (H_2O)	Растворима в воде; более растворима, чем соль Тьера (ДСС); в 0,05 н. растворе pH = 7,92; устойчива до 200 °C. Синтез описан в [8, 6]
2,2-Диметил-2-силапентан-5-сульфокислота (ДСС, соль Тьера)	$(CH_3)_3Si(CH_2)_3SO_3Na$	0,015 (H_2O)	Растворима в воде; в 0,05 н. растворе pH=4,56; возможно появление широких полос от CH_2-групп при 0,6, 1,73 и 2,93 м. д. Разлагается выше 120 °C
Гексаметилдисилан	$[(CH_3)_3Si]_2$	0,037 ($CDCl_3$)	Может использоваться при более высоких температурах, чем ТМС; т. кип. 112 °C, т. пл. 13,0—13,5 °C; нерастворим в воде
Гексаметилдисилоксан	$[(CH_3)_3Si]_2O$	0,055 ($CDCl_3$)	Может использоваться при более высоких температурах, чем ТМС; т. кип. 100,5 °C, т. пл. —69,8 °C, нерастворим в воде
Тетрадецилметил-бицикло-[2,2,2]-октасилан	CH_3 Si $(CH_3)_2Si$ $Si(CH_3)_2$ $Si(CH_3)_2$ $(CH_3)_2Si$ $Si(CH_3)_2$ $Si(CH_3)_2$ Si CH_3	—0,205 и —0,125 (отношение интенсивностей 6 : 1) (CCl_4)	Растворим в этиловом эфире, хлороформе и четыреххлористом углероде. Высокая т. пл. (360 °C) делает его полезным для работ при высоких температурах. Синтез описан в [9]

Циклосилан-D_{18}	$[(CD_3)_2SiCH_2]_3$ (циклическая структура: три атома Si, каждый с $(CD_3)_2$)	—0,327 ($CDCl_3$)	Удобен для высоких температур; т. кип. 208 °C; синтез описан в [8, а]
трет-Бутанол	$(CH_3)_3COH$	1,27 (H_2O)	Растворим в воде
Циклогексан	C_6H_{12}	1,44 (CCl_4)	При низкой температуре сигнал уширяется
Ацетонитрил	CH_3CN	2,00 (H_2O)	Растворим в воде
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	2,08 (H_2O)	Растворим в воде
Диоксан	$C_4H_8O_2$	3,64 (H_2O)	Растворим в воде
Хлороформ	$CHCl_3$	7,25 (CCl_4)	
Бензол	C_6H_6	7,266 (CCl_4)	

а Современное обсуждение влияния растворителя на положение резонансного пика ТМС можно найти в [11, в].



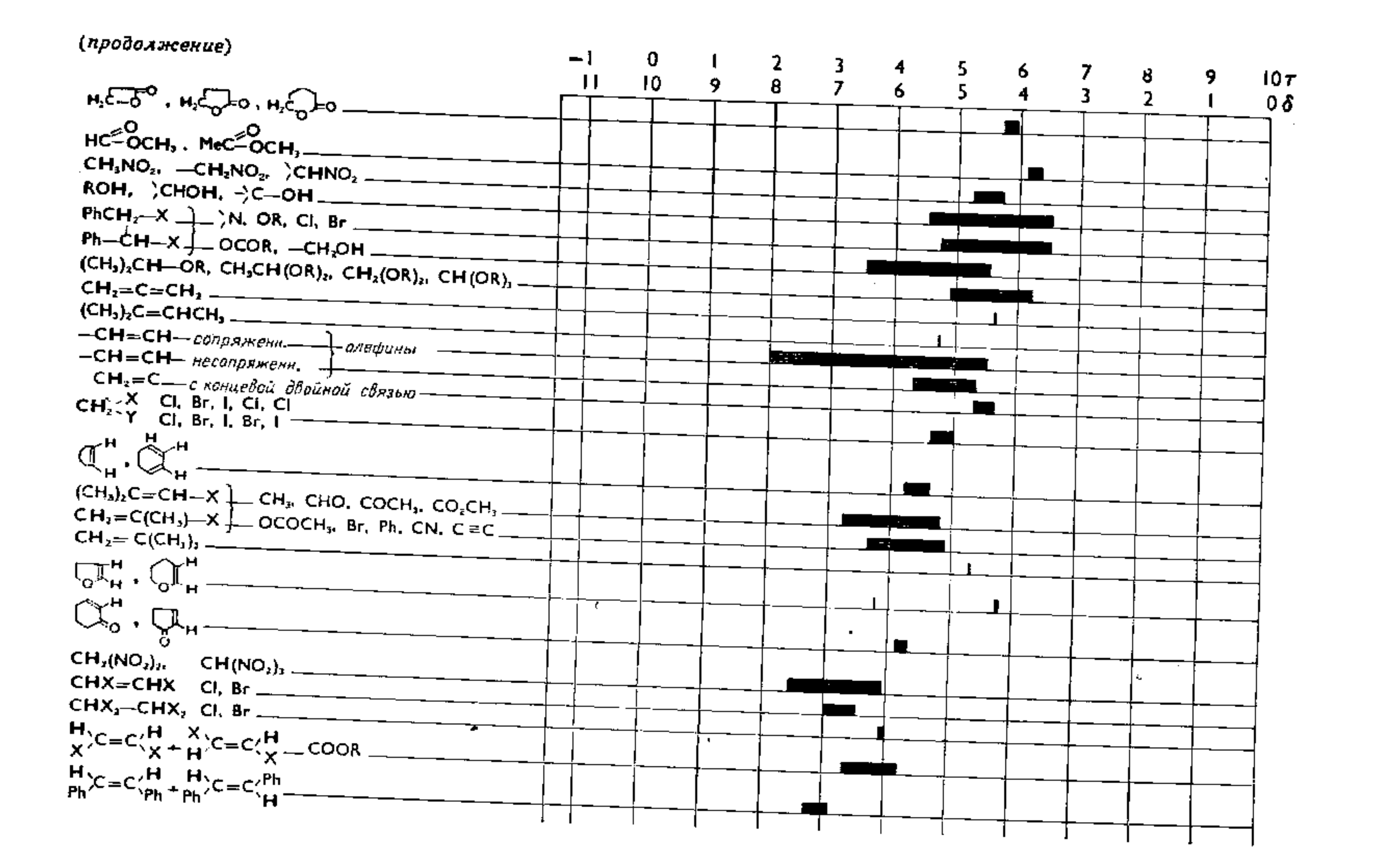
-1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10τ
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0δ←
(CH₃)₄Si
CH₃(CH₂)ₙCH₃, (CH₃)₂CH₂, (CH₃)₃CH, (CH₃)₄C
CH₃(CH₂)₂OR, (CH₃)₂C(OR)₂, CH₃C(OR)₃
RSH, CH₃SH, (CH₃)₂CHSH
CH₂(CH₂)ₙ n = 2, 3, 4, 5, 6
CH₃—C—X
—CH₂—C—X
N, NOR, COOR, NR₂
COCl, C=C, Ph, OR
(CH₃)₃CH
CH₃—C—X
—CH₂—C—X
CH—C—X
Cl, Br, I
(CH₃)₂CH—X — Cl, Br, I
CH₃CN
RNH₂, R₂NH
CH₃—C=C—X
—CH₂—C=C—X
CH—C=C—X
COR, CO₂R
OCOR, OR
C=C
CH₃, H₃C, CH₃, H₂C, CH₂
CH₂=C(CH₃)₂
(CH₃)₂C=CH—X
CH₂=C(CH₃)—X
CHO, COR, CO₂R, OCOR
C≡C, CN, Ph, C=C
CH₃—X
—CH₂—X
CH—X
CHO, COR, COPh
COOH, COOR
CONH₂, SR
(CH₃CO)₂O
O=C (CH₂)ₙ CH₂ — n = 3, 4, 5



(см. продолжение)

Рис. 41. Диаграмма химических сдвигов ПМР.

(*продолжение*)



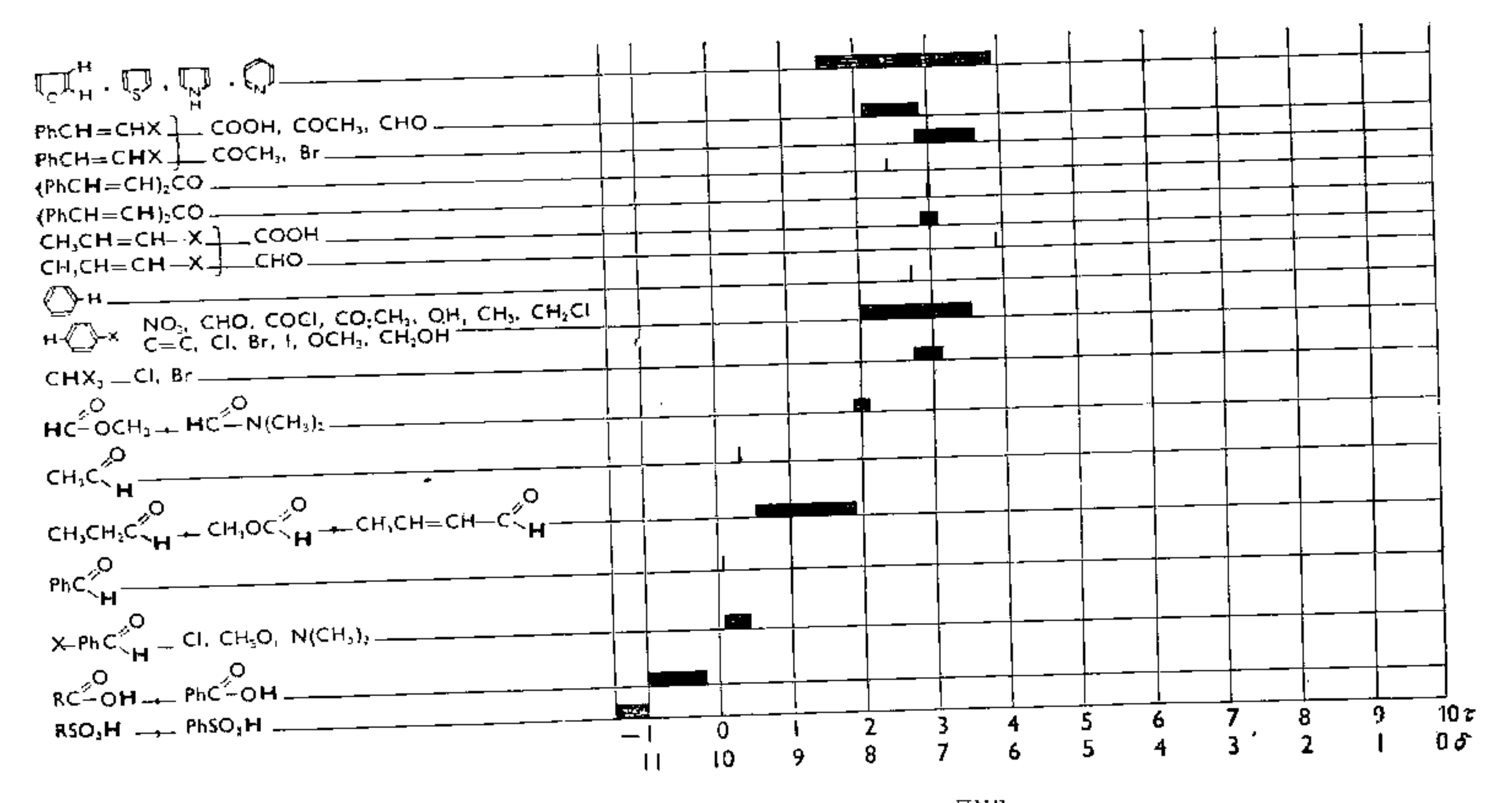


Рис. 41. Диаграмма химических сдвигов ПМР.

Таблица 135

Растворители для исследования ПМР

Растворитель	Формула	Т. кип. °C	Т. пл., °C	Сигналы остаточных протонов (относительно ТМС), м. д.
Ацетон-D_6 (§)	CD_3COCD_3	56,2	−95,4	2,07
Ацетонитрил-D_3 (§)	CD_3CN	81,6	−45,7	1,96
Бензол-D_6 (§)	C_6D_6	80,1	5,5	7,24
Бромбензол-D_5	C_6D_5Br	156	−30,8	7,1—7,5
Бромоформ-D_1	$CDBr_3$	150	8,3	6,82
трет-Бутиловый спирт-D_{10}	$(CD_3)_3COD$	82	25,5	1,22; 1,35 [a]
Гексаметилфосфортриамид-D_{18}	$[(CD_3)_2N]_3PO$	232	4	2,64
Гексафторацетон (дейтерат)	$CF_3COCF_3 \cdot 1,6D_2O$	106	40	——
Дейтерохлорид (38% в D_2O)	DCl	110		8,5 [a]
Диметилсульфоксид-D_6 (§)	CD_3SOCD_3	189 (разл.)	18,4	2,50
Диметилформамид-D_7	$DCON(CD_3)_2$	152	−61	2,79; 2,94; 7,90
п-Диоксан-D_8	$C_4D_8O_2$	102	11,8	3,56
1,2-Дихлорэтан-D_4	$ClCD_2CD_2Cl$	83,5	−35	3,69
Диэтиловый эфир-D_{10}	$C_2D_5OC_2D_5$	34,5	−116	1,2; 3,4
Изопропанол-D_8	$CD_3CDODCD_3$	82,4	−89,5	1,2; 1,6 [a]; 4,0
Метанол-D_4	CD_3OD	64,5	−97,5	3,34; 4,1 [a]
Метиленхлорид-D_2	CD_2Cl_2	40	−95,1	5,28
Метилциклогексан-D_{14}	$C_6D_{11}CD_3$	100,9	−126,6	0,8—1,8
Муравьиная кислота-D_2	DCOOD	101	8,4	8,2; 10,8 [a]
Нитробензол-D_5	$C_6D_5NO_2$	211	5,8	7,4—8,3
Нитрометан-D_3	CD_3NO_2	101	−28,5	4,29
Окись дейтерия (§)	D_2O	101,42*	3,82*	4,61
н-Октан-D_{18}	$CD_3(CD_2)_6CD_3$	125,7	−56,8	0,7—1,4
Пиридин-D_5 (§)	C_5D_5N	115,6	−41,8	7,0—7,8; 8,57
Серная кислота-D_2	D_2SO_4	>300	14,35*	10,9 [a]
Тетрагидрофуран-D_8	C_4D_8O	67	−65	1,6—2,0, 3,5—3,8
Тетраметиленсульфон-D_8	$C_4D_8SO_2$	283	28,9	2,0—2,5; 2,8—3,5
Тетраметилмочевина-D_{12}	$(CD_3)_2NCON(CD_3)_2$	167	−1	
Толуол-D_8	$C_6D_5CD_3$	110,6	−95	2,31; 7,10
Трифторуксусная кислота-D_1	CF_3COOD	72,4	−15	11,34
2,2,2-Трифторэтанол-D_3	CF_3CD_2OD	73,5		6,1; 6,6 [a]
Уксусная кислота-D_4 (§)	CD_3COOD	118	15,75*	2,06; 12,0 [a]
Хлороформ-D_1	$CDCl_3$	61,7	−63,5	7,25
Циклогексан-D_{12}	C_6D_{12}	80,7	6,55	1,42
Этанол-D_6 (95% в D_2O)	CD_3CD_2OD в D_2O	78,15	−120,0	1,17; 3,59; 4,1 [a]
Этанол-D_6 (безводн.)	CD_3CD_2OD	78,3	−114,5	1,17; 3,59; 4,1 [a]

[a] Положения этих пиков могут значительно изменяться в зависимости от температуры и растворенного вещества.

VIII.Г.4. Корреляционные таблицы химических сдвигов ПМР

Значения химических сдвигов δ в помещенных ниже таблицах заимствованы из многочисленных источников, главным образом из [2, г; 4]. Данные, указанные в разд. VIII.Г.4, а, часто представляют собой среднне значения из нескольких наблюдений и для любого конкретного соединения могут отличаться на 3—4 единицы в последней значащей цифре (в отдельных случаях возможны еще большие отклонения). Данные, помещенные в табл. 136—148, относятся к слабо концентрированным растворам в четыреххлористом углероде или дейтерохлороформе и определены относительно внутреннего эталона — ТМС. Очень важно иметь в виду, что влияние растворителя, особенно в случае ароматических соединений, может приводить к значительным изменениям в наблюдаемых химических сдвигах. Отметим, что в последнее время была предложена шкала сдвигов, вызываемых растворителями, которая является «независимой от эталона» [13]. Как было указано выше, в литературе имеются два обзора о роли растворителей в ПМР [11, а, б].

а. Химические сдвиги протонов при sp^3-гибридизованном атоме углерода в ациклических соединениях

1. *Соединения с одной функциональной группой (табл. 136).*

2. *Соединения с двумя функциональными группами $X-CH_2-Y$ (рис. 42).* Значения, приведенные в скобках, определены описанным ниже эмпирическим методом Шулери. Все данные относятся к протонам метиленовой группы в соединении $X-CH_2-Y$.

Таблица 136[а]

Группа X	CH_3-X	$C-CH_2-X$	$C-CH(C)-X$	$CH_3-C(<)-X$	$C-CH_2-C(<)-X$	$C-CH(C)-C(<)-X$
—H	0,233	0,86	1,33	0,86	1,33	1,56
$-CH=CR_2$	1,73	2,00	1,73	1,55	1,35	1,00
$-C\equiv CR$	1,75	2,15	2,7	1,15	1,50	1,80
$-C\equiv N$	1,98	2,35	2,8	1,30	1,6	2,00
—Ph	2,34	2,60	2,87	1,18	1,6	1,8
—CHO	2,17	2,4	2,4	1,13	1,65	
—COR	2,10	2,4	2,55	1,05	1,5	1,7
—COPh	2,5	2,9	3,4	1,18	1,6	2,0
$-CO_2R$	2,1	2,2	2,5	1,15	1,7	1,8
$-CONR_2$	2,05	2,23	2,4	1,1	1,6	1,8
—I	2,16	3,17	4,25	1,8	1,8	2,1
—Br	2,68	3,36	4,2	1,8	1,9	2,0
—Cl	3,05	3,44	4,1	1,5	1,8	2,0
—F	4,26	4,4	4,8	1,4	1,8	2,1
—OR	3,38	3,4	3,6	1,2		
—OPh	3,82	3,95	4,6	1,3	1,5	1,7
—OCOR	3,65	4,1	5,0	1,25	1,6	1,8
—OCOPh	3,82	4,2	5,1	1,5	1,7	1,9
$-OCOCF_3$	3,95	4,3		1,4	1,6	
—ONO		4,75		1,4		
$-NR_2$	2,3	2,6	2,9	1,05	1,45	1,7
$-N^+R_3$	~3,2	~3,1	~3,6	1,4	1,7	2,0
—NRPh	~2,7	~3,1	~3,6	1,1	1,5	1,8
—NHCOR	2,8	3,3	3,8	1,1	1,5	1,9
$-NO_2$	4,30	4,4	4,6	1,6	2,05	2,5
$-N\equiv C$	2,85		4,8	1,6		
—SR	2,09	2,5	3,0	1,25	1,60	1,9
—SSR	2,30	2,7		1,3	1,7	
—SOR	2,5	3,0	2,8	1,35	1,7	
$-SO_2R$	2,8	2,9	3,1	1,35	1,7	

[а] Значения химических сдвигов относятся к атомам Н, записанным в формулах, которые стоят в названиях колонок таблицы; черточки у атомов С в названиях трех последних колонок соответствуют другим атомам водорода или насыщенным алкильным группам.

Y \ X	CH_3	C=C	C≡C	Ph	CF_3	CN	C(O)R	C(O)OR	C(O)NR_2	C(O)Ph	Cl	Br	I	NR_2	N_3	NHC(O)R	OH	OR	OPh	OC(O)R	SR
CH_3	1,34	1,97	2,14	2,63	(1,84)	2,31	2,47	2,33	2,23	2,99	3,57	3,40	3,20	2,50	(2,67)	3,26	3,70	3,35	4,04	4,12	2,53
C=C		2,73	3,39	3,30	(2,69)	3,15	3,13	(3,10)	(3,14)	(3,39)	4,08	3,93	3,87	3,30	(3,52)	(3,82)	4,13	3,97	(4,78)	4,68	3,08
C≡C			(3,11)	(3,52)	(2,81)	(3,37)	(3,37)	3,27	(3,26)	(3,51)	4,09	3,86	(3,49)	3,50	(3,64)	3,94	4,28	(4,03)	(4,90)	4,71	(3,31)
Ph				3,92	3,50	3,68	3,55	3,55	(3,67)	(3,92)	4,55	4,50	(3,90)	3,54	(4,05)	(4,35)	4,58	4,52	4,90	5,08	3,70
CF_3					(2,51)	(3,07)	(3,07)	(2,92)	(3,96)	(3,21)	(3,90)	(3,70)	3,56	(2,94)	(3,31)	(3,64)	3,93	(3,73)	(4,60)	(4,50)	(3,01)
CN						4,13	(3,63)	3,48	(3,52)	(3,77)	4,07	(4,26)	3,65	(3,50)	(3,90)	(4,20)	(4,19)	4,20	(5,16)	(5,06)	(3,57)
C(O)R							3,62	3,32	3,52	(3,77)	(4,46)	(4,26)	(3,75)	(3,50)	3,90	3,52	(4,49)	(4,29)	(5,16)	(5,06)	(3,57)
C(O)OR								4,22	(4,95)	(3,62)	4,24	3,70	3,72	4,22	(5,33)	3,87	(5,92)	4,13	4,60	(6,49)	(5,00)
C(O)NR_2									3,30	(3,66)	4,17	3,92	3,65	(3,39)	(3,79)	(4,09)	(4,38)	(4,18)	(5,05)	(4,95)	(3,46)
C(O)Ph										(3,91)	(4,60)	4,43	(3,89)	(3,64)	(4,04)	(4,34)	(4,63)	(4,43)	(5,30)	(5,20)	(3,71)
Cl											5,28	5,16	4,99	(4,33)	(4,73)	(5,03)	(5,32)	5,40	(5,99)	(5,89)	(4,40)
Br												4,94	(4,38)	(4,13)	(4,53)	(4,83)	(5,12)	(4,92)	(5,79)	(5,69)	(4,20)
I													3,89	(3,62)	(4,02)	(4,32)	(4,61)	(4,41)	(5,28)	(5,18)	(3,69)
NR_2														3,10	(3,77)	(4,07)	(4,36)	(4,16)	(5,03)	(4,93)	(3,44)
N_3															(4,17)	(4,47)	(4,76)	(4,56)	(5,43)	(5,33)	(3,84)
NHC(O)R																(4,77)	(5,06)	(4,88)	(5,73)	(5,63)	(4,14)
OH																	(5,35)	(5,15)	(6,02)	(5,92)	(4,43)
OR																		4,49	(5,82)	(5,72)	(4,23)
OPh																			(6,69)	(6,59)	(5,10)
OC(O)R																				(6,49)	(5,00)
SR																					(3,51)

Рис. 42. Диаграмма протонных химических сдвигов для соединений с двумя функциональными группами X—CH_2—Y.

б. Химические сдвиги протонов при sp^3-гибридизованном атоме углерода в карбоциклических соединениях (табл. 137)

Таблица 137

Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.
Циклопропан	0,22		1,65		0,92
Циклобутан	1,96		a 3,03 b 1,96		2,57
Циклопентан	1,51		a 2,06 b 2,02		2,28
Циклогексан	1,44		2,25		1,96
Циклогептан	1,54		a 0,99		a 1,32 b 1,07 c 1,57 d 0,94 e 2,83
Циклооктан	1,54		a 2,7 b 1,92		a 1,95 b 3,53
Адамантан	1,78 [a]		a 2,7 b 1,92		2,15
	0,02		a 1,5		2,20
	~1,4				
	2,37				
	a 1,56 b 0,87 c 2,49 d 1,58				
	a 1,21 b 1,49 c 1,18 d 2,20				
	a 1,51 b ~2,1				

[a] Все протоны поглощают при 1,78 м. д. (случайная эквивалентность химических сдвигов).

в. Химические сдвиги протонов при sp^3-гибридизованном атоме углерода в гетероциклических соединениях (табл. 138)

Таблица 138

Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.
O	2,54	H N H_a	*a* 1,48	SO_2 H_a H_b	*a* 2,92 *b* 2,16
O H_b H_a	*a* 4,73 *b* 2,72	H N H_b H_a	*a* 3,54 *b* 2,23	O O H_b H_a	*a* 3,48 *b* 4,22
O H_a H_b	*a* 3,63 *b* 1,79	H N H_a H_b	*a* 2,74 *b* 1,62	O O H_a H_c H_b	*a* 2,31 *b* 2,08 *c* 4,28
O H_a H H *b*	*a* 3,56 *b* 1,58	H N H_a H H *b*	*a* 2,69 *b* 1,49	O O H_a H_c H H *b*	*a* 2,27 *b* 1,62 *c* 4,06
H_a O O H_b	*a* 4,77 *b* 3,77	S	2,27	O H N H_a H_b	*a* ~2,3 *b* 3,4
O O	3,59	S H_b H_a	*a* 2,82 *b* 1,93	O CH_3^c N H_a H_b	*a* ~2,3 *b* 3,4 *c* 2,83
H_a O O H_b H_c	*a* 4,82 *b* 3,80 *c* 1,68	S H_a H_b	*a* 2,82 *b* 1,93	O H N H_a	*a* 3,17
O O O	5,00	S H_a H H *b*	*a* 2,57 *b* 1,6	O H N H_a N H O	*a* 1,44
O H_a N H_b H	*a* 3,57 *b* 2,83	H S S	3,69		
O H_a S H_b	*a* 3,88 *b* 2,57	S S S	4,18		

г. Химические сдвиги протонов при sp^2-гибридизованном атоме углерода в неароматических соединениях (табл. 139)

Таблица 139

Соединение		δ, м. д.
$H_2C{=}CH_2$		5,33
$H_b(H_c)C{=}C(H_a)R$	a	5,70
	b	4,88
	c	4,96
$H_b(H_c)C{=}C(H_a)X$		
X = F	a	6,17
	b	4,03
	c	4,37
X = Cl	a	6,30
	b	5,44
	c	5,52
X = Br	a	6,49
	b	5,88
	c	6,03
$X = C_6H_5$	a	6,69
	b	5,21
	c	5,71
$X = CCl_3$	a	6,41
	b	5,30
	c	5,78
X = C≡N	a	5,53
	b	6,05
	c	5,91
$X = CH_2OH$	a	6,0
	b	5,13
	c	5,25
$X = SCH_3$	a	6,43
	b	5,18
	c	4,95
$X = SO_2CH_3$	a	6,70
	b	6,13
	c	5,95
$X = OCH_3$	a	6,43
	b	3,90
	c	4,04
$H_2C{=}C{=}CH_2$		4,55

Соединение		δ, м. д.
$H_b(H_b)C{=}C{=}C(H_a)Cl$	a	5,76
	b	5,05
$H_b(H_b)C{=}C{=}C(H_a)Br$	a	5,85
	b	4,82
$H_b(H_b)C{=}C{=}C(H_a)I$	a	5,62
	b	4,46
H		7,01
H		5,97
H		5,60
H		5,57
CH_2		5,38
CH_2		4,70
CH_2		4,82
CH_2		4,55
H_a, H_b, H_b	a	5,20
	b	5,11
H, H		6,42

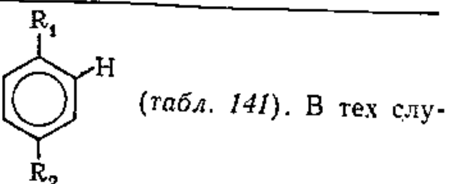
Соединение	δ, м. д.
H	5,95
H	6,66
H	6,25
H	6,27
H	6,70
$CH_3{-}C(=O){-}\underline{H}$	9,72
$Ph{-}C(=O){-}\underline{H}$	9,96
$CH_2{=}CH{-}C(=O){-}\underline{H}$	9,48
$(CH_3)_2N{-}C(=O){-}\underline{H}$	7,84
$CH_3O{-}C(=O){-}\underline{H}$	8,08

д. Химические сдвиги протонов при атоме углерода в ароматических соединениях

1. Монозамещенные бензолы (*табл. 140*). Данные, помещенные в табл. 140, заимствованы, помимо упомянутых выше общих источников, также из [14—16].

Таблица 140

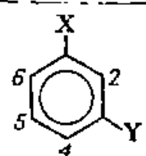
Заместитель	*орто*	*мета*	*пара*	Заместитель	*орто*	*мета*	*пара*
H	7,27	7,27	7,27	Cl	7,30	7,25	7,18
CH_3	7,07	7,07	7,07	Br	7,45	7,19	7,23
CH_2CH_3	7,13	7,13	7,13	I	7,67	7,06	7,27
CH_2OH	7,28	7,28	7,28	NH_2	6,52	7,02	6,62
CH_2Cl	7,32	7,32	7,32	$NHCH_3$	6,47	7,05	6,59
$CHCl_2$	7,42	7,42	7,42	$N(CH_3)_2$	6,61	7,09	6,60
CCl_3	7,91	7,40	7,37	$NHCOCH_3$	7,7	7,1	7,0
$CH{=}CH_2$	7,5	7,5	7,5	NH_3^+	7,7	7,5	7,5
CHO	7,83	7,49	7,56	NO	7,81	7,55	7,61
$COCH_3$	7,89	7,41	7,56	NO_2	8,22	7,53	7,65
CO_2H	8,12	7,43	7,51	OH	6,68	7,15	6,82
CO_2CH_3	7,98	7,38	7,48	OCH_3	7,77	7,15	7,37
COCl	8,11	7,49	7,63	$OCOCH_3$	6,79	7,18	6,83
COBr	8,07	7,48	7,64	SCH_3	7,4	7,2	7,1
$CONH_2$	7,8	7,5	7,5	SO_2Cl	8,04	7,62	7,72
CN	7,63	7,45	7,55	SO_3CH_3	7,87	7,53	7,60
F	6,99	7,24	7,08				

2. пара-Дизамещенные бензолы: 

(*табл. 141*). В тех случаях, когда R_1 и R_2 неодинаковы, указанный в табл. 141 сдвиг относится к протону, находящемуся в *орто*-положении к R_1. Все данные заимствованы главным образом из [14].

Таблица 141

R_2	R_1: CH_3	CHO	$COCH_3$	COCl	CN	Cl	Br	I	NH_2	NO_2	OCH_3
CH_3	6,95	7,68	7,80	7,99	7,45	7,16	7,32	7,51	6,43	8,10	6,69
CHO	7,26	8,02	8,11	8,30	7,74	7,48	7,63	7,85	6,64	8,46	6,92
$COCH_3$	7,16	7,92	8,00	8,19	7,63	7,41	7,57	7,73	6,57	8,33	6,85
COCl	7,23	8,00	8,07	8,26	7,70	7,43	7,59	7,80	6,61	8,41	6,94
CN	7,23	7,93	8,01	8,20	7,77	7,37	7,53	7,74	6,57	8,35	6,86
Cl	7,03	7,78	7,84	8,03	7,47	7,24	7,36	7,55	6,46	8,17	6,75
Br	6,97	7,65	7,77	7,97	7,41	7,14	7,34	7,49	6,41	8,06	6,7
I	6,85	7,49	7,64	7,83	7,27	7,00	7,16	7,38	6,32	7,91	6,67
NH_2	6,84	7,48	7,64	7,83	7,27	7,00	7,15	7,34	6,37	7,90	6,61
NO_2	7,23	8,00	8,07	8,26	7,70	7,52	7,59	7,80	6,61	8,45	6,92
OCH_3	6,97	7,75	7,80	8,02	7,43	7,16	7,3	7,53	6,43	8,13	6,70

3. мета-Дизамещенные бензолы 

(*табл. 142*). Данные, помещенные в табл. 142, заимствованы из [17]. (Химические сдвиги приведены в миллионных долях.)

Таблица 142

Заместители		Химические сдвиги протонов в положениях			
X	Y	2	4	5	6
Br	Br	7,66	7,40	7,07	7,40
Br	Cl	7,51	7,25	7,14	7,35
Br	OH	6,94	6,69	7,04	7,02
Br	CN	7,79	7,59	7,36	7,72
Br	$COCH_3$	8,00	7,81	7,30	7,62
Br	NO_2	8,35	8,17	7,45	7,81
Cl	NH_2	6,54	6,40	6,96	6,63
Cl	CH_2Cl	7,34	7,24	7,24	7,24
I	NH_2	6,92	6,48	6,71	6,99
I	$NHCH_3$	6,81	6,41	6,78	6,93
I	NO_2	8,53	8,18	7,29	8,00
OCH_3	OCH_3	6,31	6,37	7,04	6,37
OCH_3	OH	6,29	6,33	7,00	6,37
OH	*трет*-Bu	6,77	6,86	7,06	6,56
NH_2	*трет*-Bu	6,53	6,66	6,94	6,32
CO_2CH_3	CO_2CH_3	8,57	8,14	7,47	8,14

Таблица 143

Заместители		Химические сдвиги протонов в положениях			
X	Y	3	4	5	6
CH_3	CH_3	7,01	7,01	7,01	7,01
CH_3	Cl	7,24	7,02	7,04	7,11
CH_3	Br	7,44	6,95	7,09	7,13
CH_3	NH_2	6,43	6,87	6,55	6,88
CH_3	NO_2	7,87	7,29	7,44	7,29
CH_3	OH	6,59	6,92	6,73	6,99
CH_3	OCH_3	6,66	7,01	6,72	6,99
CH_3	CN	7,50	7,23	7,42	7,27
Ph	Ph	7,27	7,31	7,31	7,27
Ph	F	7,04	7,17	7,07	7,33
Ph	Cl	7,38	7,16	7,19	7,24
Ph	Br	7,58	7,08	7,23	7,23
Ph	I	7,87	6,92	7,27	7,21
Ph	NH_2	6,53	6,98	6,67	6,98
Ph	NO_2	7,71	7,36	7,48	7,33
Ph	OH	6,83	7,11	6,84	7,10
Ph	CN	7,64	7,32	7,51	7,41
F	Cl	7,34	7,01	7,16	7,07
F	Br	7,48	6,94	7,24	7,04
F	I	7,69	6,83	7,24	6,99
Cl	Cl	7,37	7,11	7,11	7,37
Cl	Br	7,54	7,03	7,16	7,37
Cl	NH_2	6,58	6,93	6,57	7,14
Cl	NO_2	7,81	7,41	7,50	7,52
Cl	OH	6,97	7,11	6,79	7,25
Cl	OCH_3	6,81	7,10	6,8	7,26
Br	Br	7,54	7,08	7,08	7,54
Br	I	7,79	6,91	7,12	7,55
Br	NH_2	6,61	6,99	6,51	7,32
Br	*трет*-Bu	7,35	7,12	6,92	7,49
I	I	7,81	6,96	6,96	7,81
I	NH_2	6,58	7,01	6,36	7,53
NH_2	OCH_3	6,56	6,56	6,56	6,56
NH_2	NO_2	8,07	6,67	7,30	6,79
NH_2	CN	7,29	6,64	7,23	6,69
NO_2	NO_2	8,16	8,01	8,01	8,16
NO_2	OH	7,10	7,53	6,94	8,05
OH	OH	6,68	6,82	6,82	6,68
трет-Bu	*трет*-Bu	6,96	7,46	7,46	6,96

Таблица 144

Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.
	a 7,81 *b* 7,46		8,84
	a 7,82 *b* 7,33 *c* 8,26 *d* 7,73 *e* 7,51		*a* −1,8 *b* 8,9
	a 8,31 *b* 7,91 *c* 7,39		6,30
	a 8,93 *b* 7,88 *c* 7,82 *d* 8,12 *e* 7,72		4,15
	a 7,99 *b* 8,16 *c* 8,06		для CH_3 −4,25
	a 6,60 *b* 6,47		(в ТГФ) 5,57
	a 7,27 *b* 6,95		(в SO_2) 9,28

Продолжение

Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.
(циклооктатетраен, дианион)	(в ТГФ) 5,69	H_d, H_c, H_a, b	(в H_2SO_4) a 6,6; b 8,6; c 5,2; d −0,6
H_a, H_b (пенталенид-дианион)	(в ТГФ) a 4,98; b 5,73		

Таблица 145

Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.
H_a, H_b, O (фуран)	a 6,30; b 7,38	H_a, H_b, H_c, N, N–H (имидазол)	a, b 7,14; c 7,70
H_a–H_f, O (бензофуран)	a 7,52; b 6,66; c 7,49; d 7,13; e 7,19; f 7,42	H_a, H_b, N–H (индол)	a 6,31; b 6,54
N, O, N (фуразан)	8,19		
H_a, H_b, N–H (пиррол)	a 6,05; b 6,62	H_a–H_e, N, N–H (индазол)	a 8,03; b 7,77; c 7,12; d 7,34; e 7,58
H_a, H_b, H_c, N, N–H (пиразол)	a, c 7,55; b 6,25	H_a–H_g, N (индолизин)	a 7,14; b 6,64; c 6,28; d 7,25; e 6,50; f 6,35; g 7,76

Продолжение

Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.
	a 8,63 *b* 9,16 *c* 8,95		*a* 8,20 *b* 7,69 *c* 7,30 *d* 7,80 *e* 8,53
	a 8,50 *b* 7,06 *c* 7,46		8,58
	a 9,17 *b* 7,68		*a* 8,88 *b* 7,41 *c* 7,98
	a 9,15 *b* 8,60 *c* 7,09		*a* 8,95
	8,05		*a* 7,19 *b* 7,04
	9,18		*a* 7,70 *b* 7,12
	a 8,81 *b* 7,26 *c* 8,00 *d* 7,68 *e* 7,43 *f* 7,61 *g* 8,05		*a* 6,57 *b* 7,26 *c* 6,15 *d* 7,13
	a 7,50 *b* 7,19 *c* 7,86 *d* 7,59		

4. *орто-Дизамещенные бензолы* (X, Y; 3, 4, 5, 6) (*табл. 143*). Данные, помещенные в табл. 143, заимствованы главным образом из [18, 19]. (Химические сдвиги приведены в миллионных долях.)

5. *Различные ароматические карбоциклические соединения* (*табл. 144*). Данные, помещенные в табл. 144, заимствованы из [2, г; 4].

6. *Гетероароматические соединения* (*табл. 145*). Данные, помещенные в табл. 145, заимствованы главным образом из [2, г].

е. Химические сдвиги протонов при *sp*-гибридизованном атоме углерода

Таблица 146

Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.
H—C≡C—H	1,80	$HOCH_2C\equiv C—\underline{H}$	2,33
$CH_3C\equiv C—\underline{H}$	1,80	$C_6H_{10}(OH)$—C≡C$\underline{H}$	2,48
$CH_3CH_2C\equiv C—\underline{H}$	1,76		
Ph—C≡C—$\underline{H}$	3,05		
CH_2=CH—C≡C—$\underline{H}$	2,92	Cl—$CH_2C\equiv C—\underline{H}$	2,40
$C_2H_5C\equiv C—C\equiv C—\underline{H}$	1,95	Br—$CH_2C\equiv C—\underline{H}$	2,33
$CH_3(C\equiv C)_2C\equiv C\underline{H}$	1,87	I—$CH_2C\equiv C—\underline{H}$	2,19
		$CH_3O—C\equiv C—\underline{H}$	1,33
H—C(=O)—C≡C—$\underline{H}$	1,89	CH_2=CH—O—C≡C—$\underline{H}$	1,89

ж. Химические сдвиги протонов, присоединенных к атомам кислорода, азота и серы

Химические сдвиги таких протонов очень сильно зависят от растворителя и температуры, а в некоторых случаях и от концентрации рас-

Таблица 147

Химические сдвиги протонов, присоединенных к атомам кислорода, азота или серы

Тип соединения	δ, м. д.	Тип соединения	δ, м. д.
ROH [a]		RNH_2	1,1—1,8
мономерные	0,5	R_2NH	1,2—2,1
Н-связанные	0,5—5,0	$ArNH_2$	3,3—4,0
ArOH		ArNHR	3,1—3,8
мономерные	4,5		
Н-связанные	4,5—9	R—C(=O)—NH_2, ArC(=O)NH_2	5—6,5
Енолы (с внутримолекулярной Н-связью)	15—19		
Карбоновые кислоты	10—13	R—C(=O)—NHR, ArC(=O)NHR	6—8,2
Сульфокислоты	11—12		
RSH	1—2	R—C(=O)—NHAr, ArC(=O)NHAr	7,8—9,4
ArSH	3—4		
Оксимы	7—11	$R_3\overset{+}{N}H$	7,1—7,7

[a] Сведения о структуре спиртов получены на основании спектров их растворов в диметилсульфоксиде [62].

творенного вещества. Пики поглощения обычно широкие. Присутствие в растворе следов кислоты оказывает влияние на химический сдвиг (вследствие быстрого катализируемого протонного обмена), который для водных растворов спиртов и аминов оказывается промежуточным между ожидаемым значением и химическим сдвигом для воды ($\delta \approx 4{,}7$ м. д.). Для большинства случаев, рассмотренных в табл. 147, имеет место активный обмен протонов с D_2O. Более подробное обсуждение затронутых здесь вопросов и литературу можно найти в [2, г, стр. 215].

з. Химические сдвиги протонов, входящих в состав различных заряженных частиц

Методом ЯМР изучен ряд карбкатионов и карбанионов, имеющих большую продолжительность жизни. Для получения таких заряженных частиц требуются растворители с высокой ионизирующей способностью, например «сверхкислоты» (см. гл. 1, разд. I.Г.11), водные растворы минеральных кислот, безводная фтористоводородная кислота, двуокись серы или тетрагидрофуран. Из-за нерастворимости ТМС во многих из этих растворителей данные о спектрах ЯМР часто приводятся без указания эталона или по отношению к внешнему эталону. Наилучшим из

Таблица 148

Ион	Растворитель	δ, м. д.
$(C\underline{H}_3)_2C^+H$	SbF_5	5,06
$(CH_3)_2C^+\underline{H}$	SbF_5	13,5
$(CH_3)_3C^+$	SbF_5	4,35
+ H_a H_b H_c	SO_2—SbF_5	*a* 4,50 *b* 5,42 *c* 2,67
a + *b*	CH_3NO_2	*a* 0,9 *b* 10,1
$\overline{CH_2}$—$\overset{+}{\overline{CH}}$—$\overline{CH_2}$ (*a*, *b*)	SO_2—SbF_5	*a* 8,97 *b* 9,64
$(C_6H_5)_3C^+$	H_2SO_4	*о* 7,69 *м* 7,87 *п* 8,29
$(C_6H_5)_2C^+H$	H_2SO_4	*a* 9,81 *о* 8,46 *м* 7,98 *п* 8,38

Ион	Растворитель		δ, м. д.
$(C_6H_5)_2C^+CH_3$	H_2SO_4	CH_3 *о* *м* *п*	3,70 8,03 7,88 8,28
$C_6H_5C^+(C\underline{H}_3)_2$	H_2SO_4	CH *о* *м* *п*	3,57 8,80 7,97 8,45
H_1 H_1 H_2 H_3 H_4 (+)	SO_2	1 2 3 4	3,6 8,8 7,2 7,5
CH_3CH_2Li	$C_6H_5CH_3$	CH_2 CH_3	−0,83 1,4
$(C_6H_5)_3CLi$	ТГФ	*о* *м* *п*	7,31 6,52 5,96
$(C_6H_5)_2\bar{C}$—(α)циклопропил K^+	ТГФ	α *о* *м* *п*	~−0,27 7,06 6,66 3,78

возможных эталонов в указанных растворителях является катион тетраметиламмония, а также его соли с тетрафторборатом или гексафторантимонатом [2, г; 31]. Хотя точное положение пика поглощения этого стандарта зависит от растворителя [31], принято [2, г; 31], что его сдвиг составляет 3,10 м. д. в сторону слабого поля от ТМС. Следует отметить, что для помещенных в качестве примера в табл. 148 ионов химические сдвиги довольно заметно зависят от растворителя, температуры, природы противоиона, концентрации и от содержания ионных пар в растворе. Все данные заимствованы из [2, г] и указанной там литературы. (См. также разд. VIII,Г.4, д, 5, табл. 144.)

VIII.Г.5. Эмпирические корреляции для химических сдвигов

а. Постоянные Шулери

Дж. Шулери предложил эмпирический метод предсказания химических сдвигов для замещенных метиленов и метанов. Этот метод заключается в добавлении «эффективных постоянных экранирования» ($\sigma_{эфф}$) каждого заместителя к химическому сдвигу метана:

$$\delta = 0{,}23 + \sum \sigma_{эфф}.$$

Например, для $PhCH_2Br$ расчет дает $0{,}23 + 1{,}85 + 2{,}33 = 4{,}41$ м. д. при наблюдаемом значении 4,50 м. д. Метод Шулери применяли также

Таблица 149

Эффективные постоянные экранирования Шулери

Заместитель	$\delta_{эфф}$, м. д.	Заместитель	$\delta_{эфф}$, м. д.	Заместитель	$\delta_{эфф}$, м. д.
$—CH_3$	0,47	—CO—Ph	1,84	—N=C=S	2,86
—C=C	1,32	—Ph	1,85	$—N_3$	1,97
—C≡CR	1,44	$—CF_2$	1,21	—NHCOR	2,27
—C≡CAr	1,65	$—CF_3$	1,14	—OH	2,56
—C≡C—C≡C—R	1,65	—Cl	2,53	—OR	2,36
—C≡N	1,70	—Br	2,33	—OCO—R	3,13
—COR	1,70	—I	1,82	—OPh	3,23
—CO—OR	1,55	$—NR_2$	1,57	—SR	1,64
$—CO—NR_2$	1,59	$—NO_2$	2,46	—SCN	2,30

Таблица 150

Наблюдаемые и вычисленные по постоянным Шулери химические сдвиги протонов для некоторых соединений

Соединение	Хим. сдвиг, м. д.		Разность	Соединение	Хим. сдвиг, м. д.		Разность
	вычисл.	набл.			вычисл.	набл.	
CH_3CHO	1,93	2,17	0,24	$ClCH_2CN$	4,20	4,09	0,11
CH_3CH_2CHO	2,40	2,60	0,20	$CH_3C{=}C—H$	1,67	1,80	0,13
CH_3Br	2,56	2,68	0,12	$HOCH_2C{\equiv}CH$	4,23	4,28	0,05
CH_3CH_2Br	3,03	3,36	0,30	CH_3OCH_2CN	4,29	4,20	0,09
$PhCH_2Br$	4,41	4,50	0,09	$NCCH_2CN$	3,63	4,13	0,50
$PhCH_3$	2,08	2,34	0,26	$NCCH_2CO_2CH_3$	3,48	3,48	0,00
$PhCH_2Ph$	3,93	3,92	0,01	$CH_3CO_2CH_3$	2,25	2,01	0,24
$PhCH_2Cl$	4,61	4,55	0,06	ICH_2CO_2H	3,60	3,72	0,12
$ClCH_2Cl$	5,29	5,28	0,01	ICH_3	2,05	2,16	0,11

к тризамещенным метанам, но при этом возникали слишком большие ошибки (до 1 м. д.). В табл. 149 приведены эффективные постоянные экранирования [2, г; 20] для замещенных метиленов и метанов.

В табл. 150 проведено сравнение наблюдаемых и предсказанных с использованием постоянных Шулери химических сдвигов протонов для некоторых произвольно выбранных соединений.

6. Постоянные экранирования заместителей для олефиновых протонов

В работе [21] предложен метод вычисления химических сдвигов протонов, присоединенных к олефиновым системам. В этом случае постоянная экранирования, приписываемая каждому заместителю, зависит от его ориентации (*цис*, *транс* или *гем*) по отношению к рассматриваемому протону. Вычисления проводятся по формуле

$$\delta = 5{,}28 + \sigma_{гем} + \sigma_{цис} + \sigma_{транс}.$$

Например, химический сдвиг для протона в геминальном положении по отношению к брому в *транс*-1-фенил-2-бромэтилене $C_6H_5CH{=}CHBr$, согласно указанной формуле, должен быть равен

$$5{,}28 + 0 + 1{,}04 + 0{,}37 = 6{,}69$$

при наблюдаемом значении 6,75.

В табл. 151 указаны постоянные экранирования заместителей для олефиновых протонов, заимствованные из [21]; в скобках указаны имею-

Таблица 151

Постоянные экранирования заместителей для олефиновых протонов

$$\underset{H}{\overset{гем}{}}\!\!>C{=}C<\!\!\underset{цис}{\overset{транс}{}}$$

Заместитель	Постоянные экранирования, м. д.			Заместитель	Постоянные экранирования, м. д.		
	$\sigma_{гем}$	$\sigma_{цис}$	$\sigma_{транс}$		$\sigma_{гем}$	$\sigma_{цис}$	$\sigma_{транс}$
H	0	0	0	CO_2R (R сопряж.)	0,68	1,02	0,33
Алкил	0,44	−0,26	−0,29	—CHO	1,03	0,97	1,21
(CH_3)	(0,44)	(−0,32)	(−0,34)	—CON<	1,37	0,93	0,35
Алкил (циклич.)	0,71	−0,33	−0,30	—COCl	1,10	1,41	0,99
$—CH_2O—, OCH_2I$	0,67	−0,02	−0,07	—OR (R алифат.)	1,18	−1,06	−1,28
$—CH_2S—$	0,53	−0,15	−0,15	—OR (R сопряж.)	1,14	−0,65	−1,05
$—CH_2Cl$, $—CH_2Br$	0,72	0,12	0,07	—OCOR	2,09	−0,40	−0,67
$—CH_2N$	0,66	−0,05	−0,23	—Ar	1,35	0,37	−0,10
—C≡C—	0,50	0,35	0,10	(Ph)	(1,43)	(0,39)	(0,06)
—C≡N	0,23	0,78	0,58	—Cl	1,00	0,19	0,03
	(0,30)	(0,75)	(0,53)		(1,05)	(0,14)	(0,09)
—C=C	0,98	−0,04	−0,21	—Br	1,04	0,40	0,55
—C=C (сопряж.)	1,26	0,08	−0,01		(1,02)	(0,33)	(0,53)
—C=O	1,10	1,13	0,81	$—NR_2$ (R алифат.)	0,69	−1,19	−1,31
—C=O (сопряж.)	1,06	1,01	0,95	$—NR_2$ (R сопряж.)	2,30	−0,73	−0,81
CO_2H	1,00	1,35	0,74	—SR	1,00	−0,24	−0,04
CO_2H (сопряж.)	0,69	0,97	0,39	$—SO_2—$	1,58	1,15	0,95
CO_2R	0,84	1,15	0,56				

щиеся в некоторых случаях более современные значения [22], которые иногда приводят к лучшему соответствию вычисленных и наблюдаемых значений химических сдвигов.

VIII.Г.6. Константы спин-спинового взаимодействия

Спин-спиновое расщепление обусловлено взаимодействием магнитных моментов двух (или большего числа) ядер через связывающие их электроны. Это взаимодействие не зависит от напряженности внешнего магнитного поля, но зависит от электронного строения молекулы и, следовательно, при конкретном расположении атомов и электронов является постоянной величиной. Эту постоянную обозначают ^{n}J (выражая ее в герцах), где n — число σ-связей, которыми отделены взаимодействующие ядра. Знак постоянной спин-спинового взаимодействия (т. е. $\pm J$) определяется параллельным ($-J$) или антипараллельным ($+J$) расположением магнитных моментов двух взаимодействующих ядер в более низком энергетическом состоянии.

Этот знак может быть определен экспериментально только из сложных спектров («второго порядка»). (Обсуждение анализа таких сложных спектров проводится в разд. VIII.К, посвященном специальным методам исследования.)

Подробный обзор и множество данных по протон-протонному взаимодействию содержатся в [23]. Именно из этой работы, а также из двух обзоров, посвященных более узким вопросам и указанных ниже, заимствована большая часть данных, которые представлены в настоящем разделе. Знаки констант спин-спинового взаимодействия включены в табличные данные только в тех случаях, когда они были приведены в этих источниках. Там, где рассматривается взаимодействие между магнитно эквивалентными протонами (разд. VIII.К.10, а), константа взаимодействия обычно получена из данных о взаимодействии с атомом ^{13}C в той же молекуле или из данных, известных для соединения с одним протоном, замещенным на дейтерий ($J_{HD}/J_{HH} = 6{,}514$). Так, например, спектр ПМР для дихлорметана состоит всего из одного пика, но в дейтерозамещенном соединении $CHDCl_2$ константа взаимодействия оказывается равной —1,15. Это позволяет судить о взаимодействии в исходном соединении ($J = -1{,}15 \cdot 6{,}514 = -7{,}5$).

Обзор по теории спин-спинового взаимодействия можно найти в [24]. Ряд статей, посвященных расчетам спин-спинового взаимодействия в рамках метода самосогласованного поля (ССП), указан в [25].

а. Геминальное взаимодействие

Геминальным спин-спиновым взаимодействием называется взаимодействие двух ядер, присоединенных к общему атому. Подробные данные о константах геминального протон-протонного взаимодействия можно найти в [26]. Константы геминального взаимодействия протонов обычно составляют от +5 до —21 Гц (табл. 152).

б. Вицинальное взаимодействие

Вицинальным спин-спиновым взаимодействием называется взаимодействие двух ядер, разделенных тремя связями, как, например, в случае H—C=C—H или H—C—C—H. Установлено, что вицинальное взаимодействие в насыщенных системах очень сильно зависит от угла

Таблица 152

Система	^2J, Гц
C, C, C, H, H	От −12 до −15
CH_4	−12,4
$(CH_3)_4Si$	−14,2
CH_3X	От −9,2 до −16,9
X = I	−9,2
X = Br	−10,2
X = Cl	−10,8
X = F	−9,6
X = OH	−10,8
X = CN	−16,9
X = NO	−13,2
$X = COCH_3$	−14,9
CH_2Br_2	−5,5
$CH_2(CN)_2$	−20,3
CH_2Cl_2	−7,5
H, H	От −0,5 до −9,9
O, H, H	От +4,0 до +6,3
S, H, H	От 0 до −1,4
H, N, H, H, Ph	+0,97
H, H	От −12,0 до −15,0
H, H, O	От −15,3 до −18,0
H, H, CH	−15,6
H, H, O, O	−16,6
H, H	−5,4
H, H	−3,1
H, H	От −12,0 до −15,0
H, H, O	От −19,0 до −19,5
O, H, O, H	От −17,0 до −18,9
O, O, H, H	От −8,8 до −10,5
H, H	От −9,5 до −13,0

Продолжение

Система	^2J, Гц	Система	^2J, Гц
	От −8,0 до −12,0		От −6,0 до −17,0
	От −10,4 до −13,7		От −11,0 до −13,4
		$\underline{H_2}C{=}O$	+41
	От −16,4 до −13,7	$\underline{H_2}C{=}C(H)X$	(см. также табл. 155)
		X = Li	+7,1
		X = H	+2,3
		$X = CH_3$	+2,1
		X = Ph	+1,3
	От −11,6 до −15,0	$X = SCH_3$	−0,3
		X = Cl	−1,4
		X = Br	−1,8
		$X = OCH_3$	−2,1
		X = F	−3,2
	От −12,0 до −16,0	$\underline{H_2}C{=}C{=}C<$	−9,0
		$\underline{H_2}C{=}C{=}O$	−15,8
		$\underline{H_2}C{=}NR$	От +8 до +16,5
	От −13,6 до −13,8		

между углерод-водородными связями, т. е. от диэдрического угла φ:

H φ H

Эта зависимость описана в рамках теории валентных связей Карплусом [27] и, как установлено им, приближенно подчиняется следующему уравнению:

$$J_{виц} = A + B\cos\varphi + C\cos 2\varphi,$$

где $A = 4$ Гц, $B = -0{,}5$ Гц и $C = 9{,}5$ Гц. На основании эмпирических исследований Ботнер-Бай [23] предложил более удачный набор постоянных: $A = 7$ Гц, $B = -1$ Гц и $C = 5$ Гц. Необходимо иметь в виду, что

такой подход является приближенным и возможны отклонения от уравнения Карплуса по следующим причинам [23]:

1) изменение электроотрицательности (X) заместителей, в результате чего

$$J_{виц} = J^0_{виц}(1 - 0{,}07\Delta X),$$

где $J^0_{виц}$ — константа вицинального взаимодействия в этане (+8,0 Гц), а ΔX — разность электроотрицательностей для водорода и заместителя;

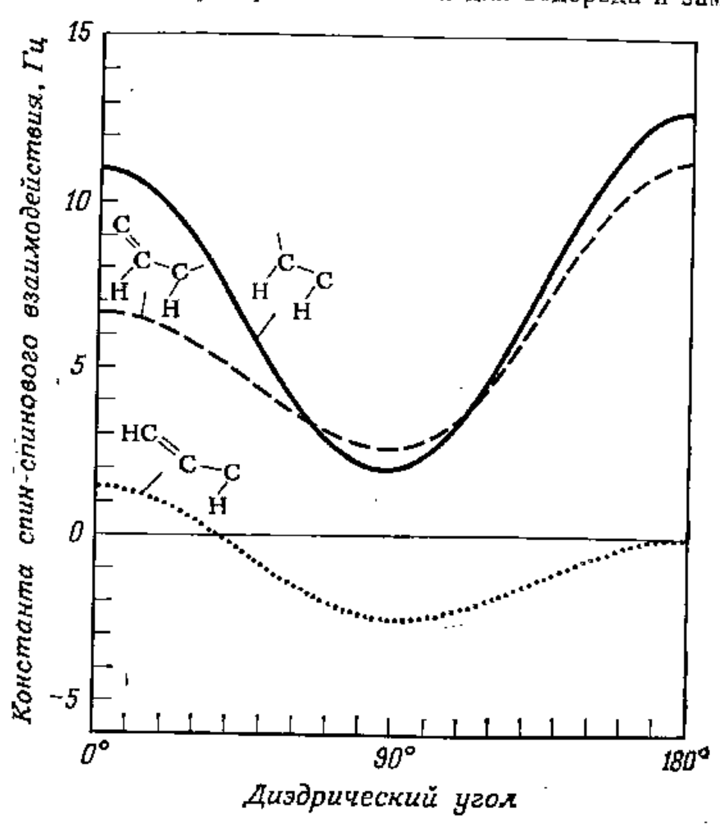


Рис. 43.

2) изменение углов Н—С—С, в результате увеличения которых обычно происходит уменьшение константы взаимодействия;

3) изменение длин связей С—С, увеличение которых приводит к уменьшению константы взаимодействия;

4) изменение гибридизации атома углерода, причем константа взаимодействия для случая $H—C_{sp^2}—C_{sp^3}—H$ обычно меньше, чем для случая $H—C_{sp^3}—C_{sp^3}—H$.

На рис. 43 графически представлена зависимость вицинального и аллильного (Н—С=С—С—Н) взаимодействий от диэдрического угла [29] в соответствии с уравнением Карплуса, которое модифицировали Ботнер-Бай [23] и Гарбиш [28].

1. Константы вицинального взаимодействия через простые связи С—С. При наличии быстрых переходов между двумя или большим числом конформаций спектр ЯМР представляет собой средневзвешенное из спектров каждой отдельной конформации. Вследствие этого наблюдаемое взаимодействие (расщепление) может зависеть как от температуры, так и от растворителя (табл. 153).

Таблица 153

Система	^3J, Гц	Система	^3J, Гц
CH_3CH_3	+8,0	CH—CH(=O)	1—3
CH_3CH_2X			
X = Li	8,96	C=CH—CH(=O)	5—8
X = Ph	7,62	CH—CH=C	4—10
X = CN	7,60		
X = $C(C_2H_5)_2$	7,53		
X = I	7,45	C=C(H)—C(H)=C	9—11
X = $N(C_2H_5)_2$	7,4		
X = $\overset{+}{N}(C_2H_5)_3$	7,4		6—7
X = Br	7,33		
X = CH_3	7,26		
X = Cl	7,23		
X = C≡CH	6,97		9—10
X = OC_2H_5	6,97		
	8—10 (*цис*) 4—6 (*транс*)		3—4
	2—3,5 (*цис*) 3—5 (*транс*)		0—2
	6—10 (*цис* или *транс*)		
	0—7		2,5—5,0
	6—14 (*акс — акс*) 0—5 (*акс — экв*) 0—5 (*экв — экв*)		

2. Константы вицинального взаимодействия через двойные связи C=C. Дополнительные данные по олефиновым взаимодействиям приведены в табл. 154.

Таблица 154

Система	^3J, Гц	Система	^3J, Гц
H, H (*транс*) C=C	12—18	H, H (бицикло[2.2.1]гептадиен)	5,05
H, H (*цис*) C=C	6—12	H, H (циклогексен)	8,8—11
$H_2C=CH_2$	11,5 (*цис*) 19,0 (*транс*)	Циклогексен	9,0
$FCH=CHF$	−2,0 (*цис*) +9,5 (*транс*)	Циклогептен	10,8
$FCH=CHBr$	3,5 (*цис*) 11,0 (*транс*)	*цис*-Циклооктен	+10,3
$ClCH=CHCl$	5,2 (*цис*) 12,2 (*транс*)	Циклооктатетраен	11,8
$FCH=CHCH_3$	+4,5 (*цис*) +11,1 (*транс*)	*цис*-Циклононен	+10,7
$BrCH=CHBr$	4,7 (*цис*) 11,8 (*транс*)	(бензол)	6,0—9,4 (*о*) 1,2—3,1 (*м*) 0,2—1,5 (*п*)
$C_2H_5O_2CCH=CHCO_2C_2H_5$	11,9 (*цис*) 15,5 (*транс*)	(пиридин, N; 2, 3, 4, 5, 6)	4—5,7 (2—3) 6,8—9,1 (3—4) 0—2,5 (2—4) 0,5—1,8 (3—5) 0—2,3 (2—5) 0—0,6 (2—6)
$CH_3CH=CHCHO$	15,45 (*транс*)	(фуран, O; 2, 3, 4, 5)	1,7—2,0 (2—3) 3,3—3,8 (3—4) 0,4—0,9 (2—4) 1—2 (2—5)
$PhCH=CHCH_3$	15,6 (*транс*)	(пиррол, N—H; 2, 3, 4, 5)	2—3 (2—3) 3—4 (3—4) 1—2 (2—4) 1,5—2,5 (2—5)
H, H (циклопропен)	0,5—1,5	(тиофен, S; 2, 3, 4, 5)	4,7—5,5 (2—3) 3,3—4,0 (3—4) 1,0—1,5 (2—4) 2,8—3,5 (2—5)
H, H (циклобутен)	2—4	(нафталин; 1, 2, 3, 4)	8,1—9,1 (1—2) 6,0—7,0 (2—3) 1,1—1,6 (1—3) 0—1 (1—4)
H, H (циклопентен)	5,1—7,0		
Циклопентен	5,1		
H, H (бицикло[2.2.1]гептен)	5,8		

в. Средние величины констант взаимодействия в винильных соединениях $CH_2{=}CHX$

Таблица 155 заимствована из [2г, стр. 278] и основана на работе [63].

Таблица 155

X	E_X [a]	$J_{гем}$, Гц	$J_{цис}$, Гц	$J_{транс}$, Гц
F	3,95	—3,2	4,65	12,75
Cl	3,2	—1,4	7,3	14,6
Br	3,0	—1,8	7,1	15,2
OR	3,5	—1,9	6,7	14,2
OAr	3,5	—1,5	6,5	13,7
OCOR	3,5	—1,4	6,3	13,9
Фосфо-группа	3,5	—2,3	5,8	13,2
NO_2	3,35	—2,0	7,6	15,0
NR_2	3,0	0	9,4	16,1
COOR	2,5	1,7	10,2	17,2
CN	2,5	1,3	11,3	18,2
COR	2,5	1,8	11,0	18,0
R	2,5	1,6	10,3	17,3
Ar	2,5	1,3	11,0	18,0
Py	2,5	1,1	10,8	17,5
Сульфо-группа	3,0	—0,6	9,9	16,6
Sn	1,9	2,8	14,1	20,3
As	2,1	1,7	11,6	19,1
Sb	2,0	2,0	12,6	19,5
Pb	1,9	2,0	12,1	19,6
Hg	1,9	3,5	13,1	21,0
Al	1,5	6,3	15,3	21,4
Li	1,0	7,1	19,3	23,9

[a] Электроотрицательность заместителя X.

г. Дальнее спин-спиновое взаимодействие

Дальним спин-спиновым взаимодействием называется взаимодействие двух ядер, разделенных четырьмя или большим числом связей; константы такого взаимодействия обычно составляют от 0 до ±3 Гц. Современный обзор исследований дальнего спин-спинового взаимодействия содержится в работе [30]. Существуют три типа структур, в которых можно ожидать проявления дальнего спин-спинового взаимодействия. В структурах первого типа дальнее взаимодействие возникает через четыре σ-связи, когда пять атомов находятся в полностью-*транс*, или W-образной конформации. Несколько примеров взаимодействия такого типа включены в табл. 156. Структуры второго типа обнаруживаются в аллильных и бензильных системах. В этом случае взаимодействие часто наблюдается между аллильными и винильными протонами:

$H_1H_2C{=}C{-}C{-}H_3$ ($J_{1,3}$ или $J_{2,3}$ обычно составляют от 0 до —3 Гц)

Таблица 156

Система	J, Гц	Система	J, Гц
H, H	1,0—1,4	H, H	10
H, H	1,0—1,4	H, H	18
H, H	1,7—2,6	H—Ph, Ph—H	2,3
H, H	1,0	H, O, O, O, H	1,25
H, H	6,7—8,1	H—C(—O—CH_2—)$_3$C—H	1,7
H, H	8		

Таблица 157

Система	J, Гц	Система	J, Гц
H(C=C)CH_3	От —1,0 до —2,0	H, H	+0,5
(C=C)CH_3, H	От —0,4 до —1,7	O, H, H	—2,1

Продолжение

Система	J, Гц	Система	J, Гц
R R, H, C—H, OAc	От 0,7 до 0,8	CH_2R, H	От 0,6 до 0,9
H, C=C, CH(*трет*-Bu)$_2$	−0,63	CH_2R, H	~0,4
C=C, CH(*трет*-Bu)$_2$, H	−0,1	CH_2R, H	От 0,5 до 0,6

Таблица 158

Система	J, Гц	Система	J, Гц
$CH_2{=}C{=}CH_2$	−7,37	H, H	1,04
$CH_2{=}C{=}C{=}CH_2$	+7,01		
$CH_2{=}C{=}C{=}C{=}CH_2$	−5,30		
$\underline{CH_2}{=}C{=}CH{-}CH{=}C{=}\underline{CH_2}$	+1,73		
$H{-}C{=}C{-}C({=}C){-}H$	−0,89	H, H	1,11
$H{-}C{\equiv}C{-}C({=}C){-}H$	−3,18		
$\underline{H}{-}C{\equiv}C{-}\underline{CH}{-}CH_2$	−2,17		
$\overline{H}{-}C{=}C{-}\overline{C}{=}C{-}H$	0,95		
$H{-}C{\equiv}C{-}C({=}O){-}C{-}H$	0,59		6,0—9,4 (*орто*) 1,2—3,1 (*мета*) 0,2—1,5 (*пара*)
$H{-}C{\equiv}C{-}C({=}C){-}C{-}H$	0,54		
$H{-}C{\equiv}C{-}C{=}C{-}C{-}H$	−1,07	4, 5, 3, 6, 2, N	4—5,7 (2—3)
$H{-}C{=}C{-}C{=}C{-}C{-}H$	−0,71		6,8—9,1 (3—4)
$H{-}C{=}C{-}C{=}C{-}C{=}C{-}H$	0,51		0—2,5 (2—4)
$H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}H$	0,77		0,5—1,8 (3—5)
$H{-}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{-}H$	0,73		0—2,3 (2—5)
$H{-}(C{\equiv}C)_3{-}C{-}H$	−0,44		0—0,6 (2—6)
$H{-}(C{=}C)_3{-}C{-}H$	−0,30		
$H{-}(C{=}C)_4{-}H$	0,24		
$H{-}C{-}(C{\equiv}C)_3{-}C{-}H$	0,31		

Продолжение

Система	J, Гц	Система	J, Гц
Фуран (1—5, O)	1,7—2,0 (2—3) 3,3—3,8 (3—4) 0,4—0,9 (2—4) 1—2 (2—5)	Тиофен (1—5, S)	4,7—5,5 (2—3) 3,3—4,0 (3—4) 1,0—1,5 (2—4) 2,8—3,5 (2—5)
Пиррол (1—5, N—H)	2—3 (2—3) 3—4 (3—4) 1—2 (2—4) 1,5—2,5 (2—5)	Нафталин (1—4)	8,1—9,1 (1—2) 6,0—7,0 (2—3) 1,1—1,6 (1—3) 0—1 (1—4)

Наконец, дальнее спин-спиновое взаимодействие может наблюдаться в системах с делокализованными π-связями, таких, как ароматические соединения, ацетилены, аллены и кумулены.

1. Константы дальнего взаимодействия через σ-связи (табл. 156).

2. Константы дальнего взаимодействия в аллильных и бензильных системах (табл. 157).

3. Константы дальнего взаимодействия в системах с делокализованными π-связями (табл. 158).

VIII.Д. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ ^{13}C

Естественное содержание магнитного изотопа ^{13}C в углероде составляет 1,108%. Углерод-13 имеет спиновое квантовое число $^1/_2$, но обладает довольно малой относительной интенсивностью по сравнению с водородом при равном числе ядер (см. разд. VIII.Л).

Магнитный резонанс на ядрах ^{13}C стал широко распространенным методом исследования лишь в последнее время благодаря разработке высокочувствительных спектрометров (главным образом из-за возможности получения более сильных полей) в сочетании с методикой усреднения спектров на ЭВМ, фурье-преобразования спектров и полного подавления взаимодействия всех протонов (приводящего к усилению сигнала в результате слияния всех мультиплетов в синглеты и в результате ядерного эффекта Оверхаузера). Эти методы описаны в разд. VIII.К.

Разумеется, методом ЯМР-^{13}C намного легче изучать соединения, обогащенные этим изотопом. В промышленности готовят соединения с обогащением ^{13}C до 90%; затем из этих исходных соединений могут быть получены более сложные.

Быстрое развитие метода ЯМР-^{13}C нашло свое отражение в появлении большого числа обзоров и сводок экспериментальных данных в литературе [32].

VIII.Д.1. Эталонные соединения

В качестве эталонов для отсчета химических сдвигов ^{13}C пытались применять различные вещества; наиболее распространенным среди них является сероуглерод. Однако в настоящее время становится ясно, что

в качестве общепринятого стандарта будут использовать тетраметилсилан (ТМС). Приведенные в табл. 159 химические сдвиги даны как по отношению к CS_2, так и по отношению к ТМС. Однако повсюду далее в этом разделе все сдвиги переведены в шкалу ТМС ($\delta_{ТМС}$) с помощью следующего соотношения:

$$\delta_{ТМС} = 192{,}8 - \delta_{CS_2},$$

причем положительные значения соответствуют сдвигам в слабое поле (как и в случае протонного резонанса). При указании сдвигов в шкале CS_2 выполняется противоположное условие.

Таблица 159

Химические сдвиги эталонных веществ для ЯМР-^{13}C

Соединение	$\delta_{ТМС}$, м. д.	δ_{CS_2}, м. д.
Тетраметилсилан	0	192,8
Сероуглерод	192,8	0
Диоксан	67	126
Бензол	128,7	64,1
Циклогексан	27,7	165,1
Иодистый метил	—20,5	213,3
CH_3CO_2H	20	173
K_2CO_3 (водный раствор)	172	21

В табл. 159 указаны вещества, которые использовались в качестве эталонных для ЯМР-^{13}C; следует, однако, отметить, что их химические сдвиги зависят от растворителя и могут изменяться в пределах 2—3 м. д. Обсуждение влияния растворителя на химические сдвиги ЯМР-^{13}C можно найти в [11, в].

VIII.Д.2. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ЯМР-^{13}C

Диаграмма, представленная на рис. 44, составлена на основании большого числа данных о наблюдаемых сдвигах, полученных из различных источников. Основная часть данных была предоставлена д-ром М. Мальберг из Национального бюро стандартов США. Все данные приведены в м. д. относительно ТМС (нижняя шкала) или CS_2 (верхняя шкала). Следует обратить внимание на работы [33] по спектрам ЯМР-^{13}C стероидов и [34] по спектрам ЯМР-^{13}C аминокислот.

VIII.Д.3. Корреляционные таблицы химических сдвигов ЯМР-^{13}C

Табл. 160—163 позволяют проиллюстрировать некоторые общие закономерности и дают сведения о ЯМР-^{13}C наиболее распространенных соединений. В литературе химические сдвиги ^{13}C часто приводятся без указания растворителя (во многих случаях спектры получены для неразбавленных жидкостей), а также без указания внутреннего или внешнего эталона (или без введения соответствующей поправки). В тех случаях, когда в качестве стандарта использовался не ТМС, при переводе приведенных в первоисточниках сдвигов в сдвиги относительно ТМС возникает некоторая ошибка.

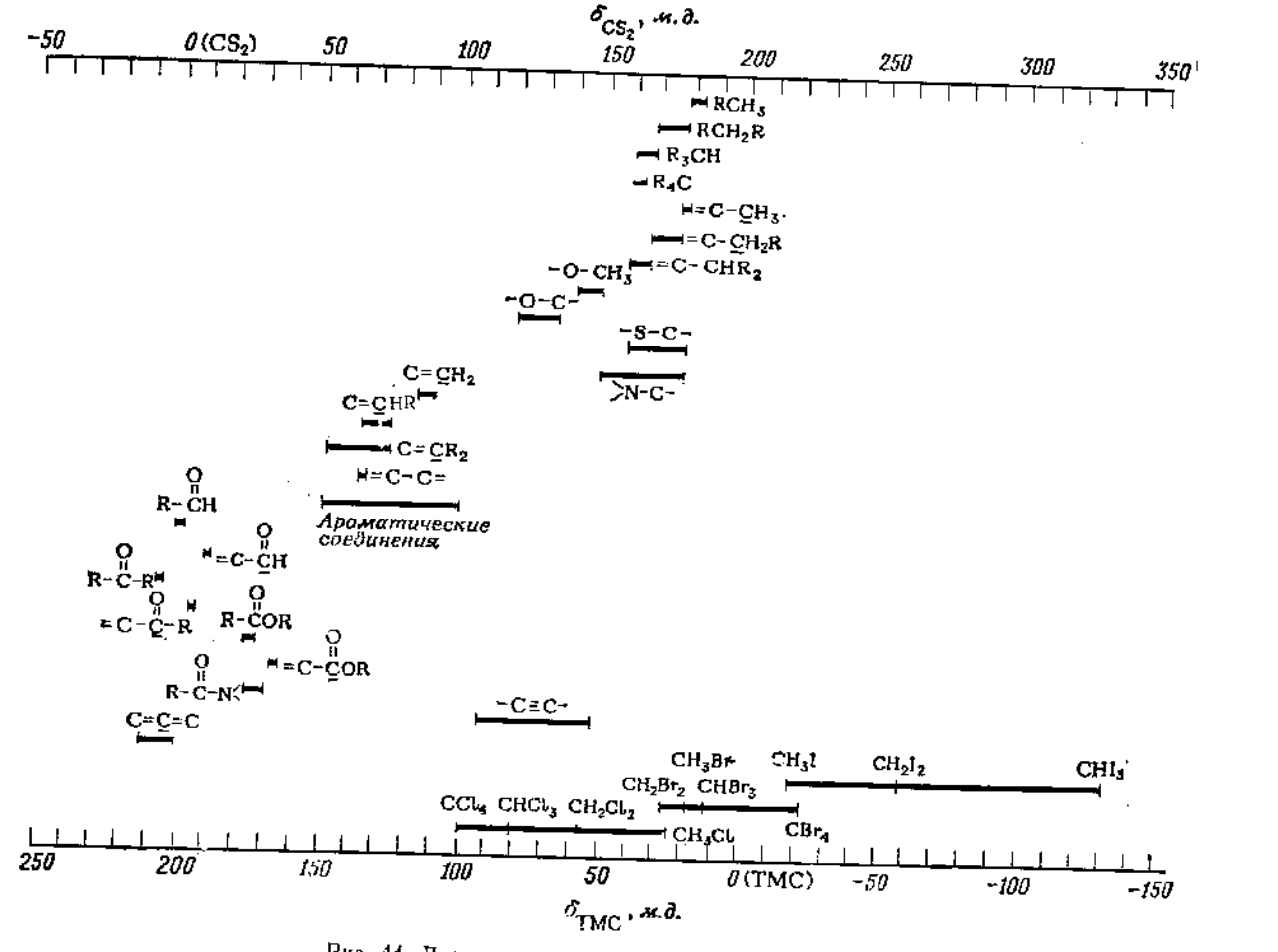


Рис. 44. Диапазоны химических сдвигов ^{13}C.

а. Химические сдвиги ^{13}C sp^3-гибридизованного углерода (табл. 160)

Таблица 160

Соединение	δ_{TMC}, м. д.	Соединение	δ_{TMC}, м. д.
CH_4	2,1	CH_3Ph	21,0
CH_3CH_3	5,9	CH_3CN	0,5
$CH_3CH_2CH_3$	15,6 (C1) 16,1 (C2)	$CH_3N(CH_3)_2$	47,5
$(CH_3)_3CH$	24,3 (C1) 25,2 (C2)	CH_3NO_2	57,3
$(CH_3)_4C$	31,5 (C1) 27,9 (C2)	CH_3SCH_3	19,5
Гептан	14,0 (C1) 23,0 (C2) 32,4 (C3) 29,6 (C4)	CH_3SOCH_3	43,5
Циклопропан	−2,2	1-Гексанол	62,2 (C1) 33,1 (C2) 26,1 (C3) 32,3 (C4) 23,1 (C5) 14,5 (C6)
Циклогексан	27,7	O	39,7
1, 2	24,7 (C1) 26,8 (C2)	N—	28,7
7, 1, 2	36,8 (C1) 30,1 (C2) 38,7 (C7)	S	18,9
CH_3Cl	22	O, O	67,8
CH_2Cl_2	55	OCH_3	80,1
$CHCl_3$	81	OCH_3	75,2
CCl_4	98		
CH_3Br	14		
CH_3I	−21		
CH_3OH	49,3		
CH_3OCH_3	59,4		
CH_3OPh	54		
CH_3OCOPh	51,3		
CH_3COPh	24,9		
CH_3COCH_3	29		

б. Химические сдвиги ^{13}C sp^2-гибридизованного углерода (табл. 161)

Таблица 161

Соединение	δ_{TMC}, м. д.	Соединение	δ_{TMC}, м. д.
Алкены		CHCl=CHCl	118,4 (*цис*) 120,2 (*транс*)
$CH_3CH{=}CH_2$ (2, 1)	115,9 (C1) 136,2 (C2)	1	127,2 (C1)
EtCH=CHEt	130,3 (*цис*) 130,4 (*транс*)		

Продолжение

Соединение	δ_{TMC}, м. д.
цис-Циклооктен	130
транс-Циклооктен	134
2	137 (C2)
2	144 (C2)
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (2, 1)	116,6 (C1) 137,2 (C2)
Ароматические соединения	
	128,7
N (4, 3, 2)	149,7 (C2) 123,6 (C3) 135,5 (C4)
N, N	145,2
N, N, N	166,8
O (3, 2)	142,8 (C2) 109,8 (C3)
N (3, 2)	118,7 (C2) 108,4 (C3)
S (3, 2)	125,6 (C2) 127,4 (C3)

Соединение	δ_{TMC}, м. д.
Карбонилсодержащие соединения	
O, 1	208,9 (C1)
O, 1	197,1 (C1)
O, 1	217,2 (C1)
O, 1	206,9 (C1)
2, O	214,1 (C2)
$CH_3C(O)CH_3$	205,1
$CH_3CH_2C(O)CH_3$	207,1
$CH_2{=}CH{-}CH_2COCH_3$	204,7
$CH_3CH{=}CH{-}COCH_3$	196,5
O, C–CH_3	205,9
$PhCOCH_3$	196,0
CH_3CO_2H	179
$CH_3CH_2CO_2H$	180,2
$PhCO_2H$	172,6
$CH_3CH_2CO_2CH_3$	173,3
$CH_3CO_2CH_3$	170,7
$PhCO_2CH_3$	165,8
CH_3CH_2CHO	201,8
$PhCHO$	191,0
CH_3COCl	170,6
CH_3COBr	169,6
$CH_3CON(CH_3)_2$	169,4
$H_2NCH_2CO_2H$	173,2
$H_2NCH(CH_3)CO_2H$	176,5

Продолжение

Соединение	δ_{TMC}, м. д.	Соединение	δ_{TMC}, м. д.
Карбкатионы			
$(CH_3)_3C^+$ (SO_2ClF/SbF_5)	328,2	$(Ph)_3C^+$ (SO_2/SbF_5)	210,9
$(CH_3)_2\underline{C}^+H$ (SO_2ClF/SbF_5)	317,8	$(Ph)_2\underline{C}^+H$ (SO_2/SbF_5)	198,4

в. Химические сдвиги ^{13}C монозамещенных бензолов (табл. 162)

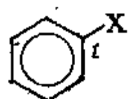


Таблица 162

Заместитель X	δ_{TMC}, м. д.			
	C-1	орто	мета	пара
CH_3	137,8	129,0	129,0	125,9
CH_2OH	141,0	127,3	127,3	127,3
CHO	137,7	129,9	129,9	134,7
$COCH_3$	138,0	128,9	128,9	132,9
COCl	134,5	131,3	129,9	136,1
C_6H_5	138,7	129,1	129,1	129,1
F	163,8	114,4	129,6	124,3
Cl	135,1	128,9	129,7	126,7
Br	123,3	132,0	130,9	127,7
I	96,4	138,6	131,3	128,3
OH	155,6	116,4	130,4	121,4
OCH_3	158,9	114,0	129,6	120,6
OC_6H_5	157,9	119,3	130,3	123,6
$OCOCH_3$	151,7	122,3	130,0	126,4
O^-	168,3	120,5	130,6	115,1
NH_2	147,9	116,3	130,0	119,2
$N(CH_3)_2$	151,3	113,0	129,5	116,9
$N(C_2H_5)_2$	147,8	113,1	129,7	117,2
$NHCOCH_3$	139,8	118,8	128,9	123,1
NO_2	148,3	123,4	129,5	134,7

г. Химические сдвиги ^{13}C *sp*-гибридизованного углерода (табл. 163)

Таблица 163

Соединение	δ_{TMC}, м. д.	Соединение	δ_{TMC}, м. д.
$C_2H_5\underset{2}{C}{\equiv}\underset{1}{C}{-}H$	67,3 (C1) 85,0 (C2)	$C_4H_9\underset{2}{C}{\equiv}\underset{1}{C}Br$	38,4 (C1) 79,8 (C2)
$C_4H_9\underset{2}{C}{\equiv}\underset{1}{C}H$	80,0 (C1) 85,8 (C2)	$C_4H_9\underset{2}{C}{\equiv}\underset{1}{C}I$	−3,3 (C1) 96,8 (C2)
$CH_3C{\equiv}\underline{C}CH_3$	73,9	$H_2C{=}C{=}CHCH_3$	209,5
$Ph\underset{2}{C}{\equiv}\underset{1}{C}H$	77,6 (C1) 83,9 (C2)	$CH_3CH{=}\underline{C}{=}CHCH_3$	206,2
		HCN	109,1
$C_4H_9\underset{2}{C}{\equiv}\underset{1}{C}Cl$	56,7 (C1) 68,8 (C2)	CH_3CN	117,8
		CN^-	168,8
		$Ph\underline{C}{\equiv}N$	118,7

VIII.Д.4. Константы спин-спинового взаимодействия

Вследствие низкого естественного содержания изотопа ^{13}C вероятность нахождения двух таких ядер поблизости друг от друга в одной молекуле очень невелика, и поэтому взаимодействие $^{13}C - ^{13}C$ обычно не удается наблюдать. (В виде исключения можно сослаться на работу [64], в которой исследовались монозамещенные бензолы, меченые ^{13}C-7.) В отличие от этого взаимодействие с водородом, описываемое константами J_{CH}, удается наблюдать довольно часто, и оно интенсивно исследуется. Теоретическое обсуждение этого взаимодействия и большая сводка констант взаимодействия $^{13}C—H$ (а также C—C, C—F и C—N) содержатся в [35].

Нередко отмечается, что взаимодействие C—H через одну связь ($^1J_{CH}$) пропорционально гибридизации атома углерода. Это приблизительно верно, в особенности для рядов близко родственных соединений, как, например, этан, этилен и ацетилен (см. ниже). Данные, приведенные в табл. 164 и 165, указаны в герцах и заимствованы в основном из [35], а также из упоминавшихся выше общих трудов по ЯМР-^{13}C.

а. Константы спин-спинового взаимодействия $^{13}C—H$ (табл. 164)

Таблица 164

Система	$^1J_{CH}$	Система	$^1J_{CH}$
CH_4	125,0	$CH_2=CH—H$	156,2
$CH_3CH_2—H$	124,9	$CH_2=CF—H$	200,2
$CH_2F—H$	149,1	H—CO—H	172,0
$CHF_2—H$	184,5	$CH_3CO—H$	172,4
$CF_3—H$	239,1	$(CH_3)_2NCO—H$	191,2
(циклогексил)—H	123	$CH_3OC(=O)—H$	226,2
(циклобутил)—H	134	(фенил)—H	158,5
(циклопропил)—H	161	F, H_1, H_2, H_3 (фторбензол)	155 (H1) 163 (H2) 161 (H3)
H (бицикл)	144	N, H_1, H_2, H_3 (пиридин)	170,0 (H1) 163,0 (H2) 152,0 (H3)
H (бицикл)	164	HC≡C—H	249,0
H (кубан)	160	PhC≡C—H	251,0
		$HOCH_2C≡C—H$	248,0
		N≡C—H	269,0
		$HN^+≡C—H$	320,0

б. Константы спин-спинового взаимодействия $^{13}C—X$ (табл. 165)

Таблица 165

Система	J_{C-C}
CH_3CH_3	34,6
CH_3CF_3	39,3
CH_3CO_2H	56,7
бензол	57,0
CH_3CN	56,5
$CH_2{=}CH_2$	67,6
$CH{\equiv}CH$	171,5

Система	J_{C-F}
$CH_3—F$	157,5
$CFH_2—F$	234,8
$CF_2H—F$	274,3
$CF_3—F$	259,2
C_6H_5—F	244,0
$CH_2{=}CF—F$	271,0
HC(=O)—F	369,0

Система	$J_{C-^{15}N}$
CH_3NH_2	−4,5
$C_6H_5CH{=}N—CH_3$ (*транс*)	7,1
$CH_3C{\equiv}N$	−17,5
CN^-	5,9

VIII.Е. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ ^{19}F (ЯМР-^{19}F)

Фтор-19 (единственный естественный изотоп фтора) имеет спиновое квантовое число $1/2$ и высокую относительную интенсивность (см. разд. VIII.Л), благодаря чему этот элемент очень удобно использовать для исследований методом ЯМР. Поглощение при ЯМР-^{19}F происходит в гораздо большем диапазоне по сравнению с водородом, что позволяет изучать тонкие структурные изменения в веществе. Общее обсуждение ЯМР-^{19}F можно найти в [1, б, в, г; 36]. Обширная сводка данных по химическим сдвигам ^{19}F, охватывающая литературу от 1951 г. до середины 1967 г., содержится в [37, а]; другая подобная работа [37, б] охватывает данные, полученные вплоть до конца 1967 г., и содержит обзор рассматриваемой области исследований. Таблицы, включенные в настоящий раздел (табл. 166—169), составлены на основании этих источников.

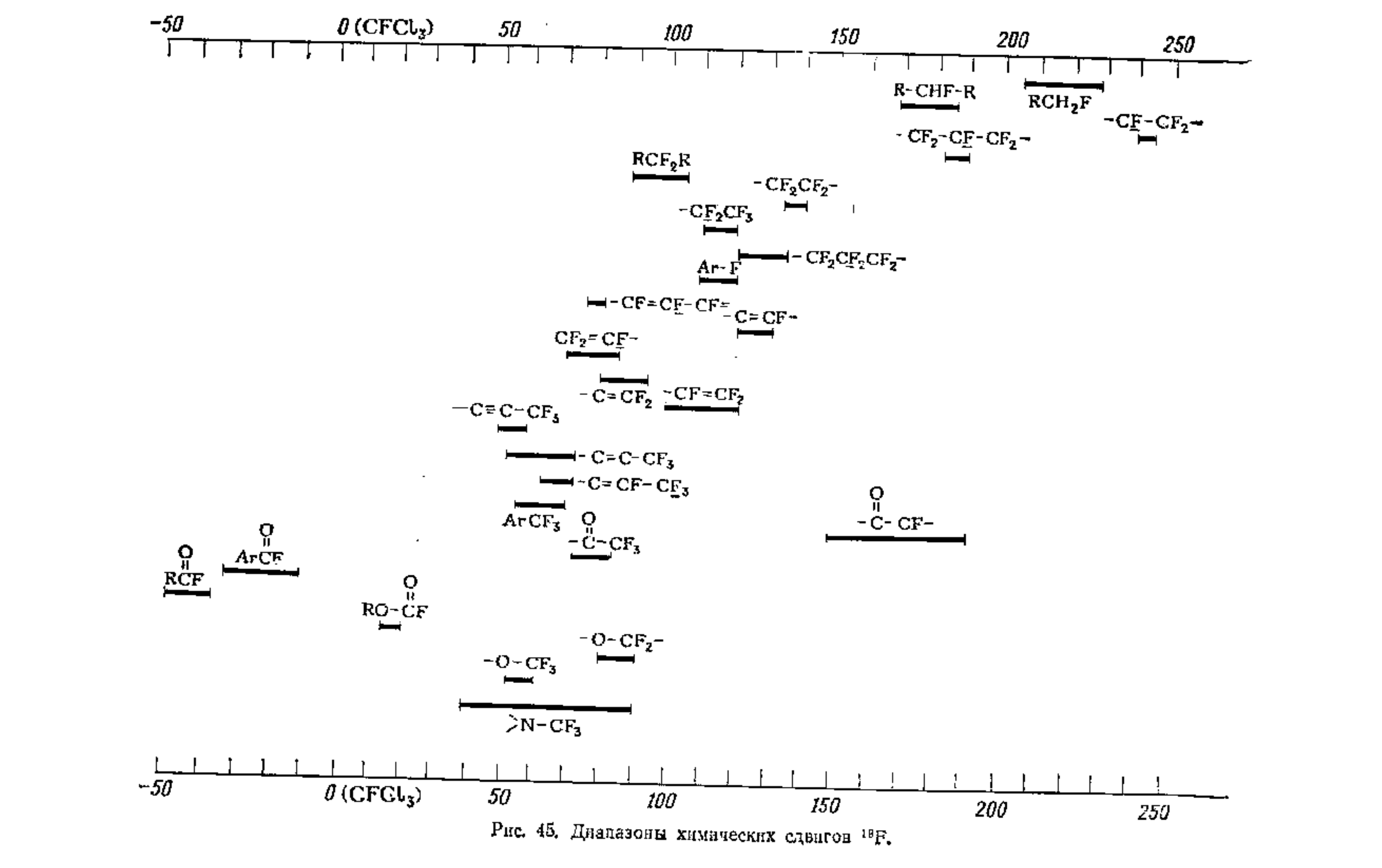


Рис. 45. Диапазоны химических сдвигов ^{19}F.

VIII.E.1. Эталонные соединения

Для указаний химических сдвигов ^{19}F не существует общепринятого стандартного вещества, однако в последнее время бо́льшая часть опубликованных данных приводится относительно трихлорфторметана. В том случае, когда химические сдвиги ^{19}F, выраженные в м. д., указаны относительно CCl_3F и экстраполированы к бесконечному разбавлению, они называются Ф-значениями, а в том случае, когда экстраполяция на бесконечное разбавление не выполнена, они называются Ф*-значениями (и, таким образом, совпадают с величинами δ). В этой шкале химические сдвиги ^{19}F имеют положительные значения, когда сигналы ^{19}F располагаются в сторону сильного поля относительно CCl_3F.

Таблица 166

Химические сдвиги эталонных веществ для ЯМР-^{19}F

Соединение	δ_{CCl_3F}, м. д.
CCl_3F	0,00
CF_3CO_2H	76,53 (Ф)
C_6F_6	162,9
C_4F_8	134,92 (Ф)
CF_4	62,3
CCl_2FCCl_2F	67,78 (Ф)
$C_6H_5CF_3$	63,73 (Ф)
F_2	−422,9

В табл. 166 приведены величины Ф* для ряда соединений, используемых в качестве эталонов при исследовании ЯМР-^{19}F (в тех случаях, когда указаны величины Ф, это отмечено в скобках).

VIII.E.2. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ^{19}F

На рис. 45 приведена диаграмма химических сдвигов ЯМР-^{19}F, где положительные величины соответствуют более сильным напряженностям поля.

VIII.E.3. Корреляционные таблицы химических сдвигов ^{19}F

В табл. 167 проиллюстрированы некоторые общие закономерности и даны сведения о ^{19}F-резонансном поглощении наиболее распространенных соединений. Приведены главным образом Ф*-значения относительно CCl_3F (см. выше), а в тех случаях, когда они экстраполированы к бесконечному разбавлению, это отмечено буквой Ф в скобках. Положительные величины соответствуют сдвигам в сторону более сильного поля по сравнению с сигналом CCl_3F.

Таблица 167

Химические сдвиги ^{19}F различных соединений

Соединение	δ_{CCl_3F}, м. д.	Соединение	δ_{CCl_3F}, м. д.
KF (водн.)	125,3	$CF_3(CF_2)_5CF_3$	81,6 (F1)
$F_3B \cdot BH_3$	146,5		126,7 (F2)
$F_3B \cdot O(Et)_2$	153,0		123,1 (F3)
$F_3B \cdot O(Me)_2$	158,3		122,2 (F4)
F_3SiPh	134,8	Циклогексан-F_{12}	133,25 (Ф)
F_3SiEt	136,4	Циклобутан-F_8	134,92
SiF_4	163,3	Циклопропан-F_6	151
NF_3	−146,9	$CF_2{=}CF_2$	132,84 (Ф)
SOF_2	−74,5	$CHF{=}CHF$	165,0 (*цис*)
SF_6	−57,0		185,0 (*транс*)
PF_6	72	PhF	113,1
PF_3	34,0	$PhCF_3$	63,73 (Ф)
CH_3F	271,9	C_6F_6	162,9
CH_2F_2	143,4	$CF_2{=}CF{-}\underset{2}{CF}{=}\underset{1}{CF_2}$	105 (F1)
CHF_3	78,6		175 (F2)
CF_4	63,3	CF_3OF	71,1
CH_3CF_3	65	CF_3SH	31,9
цикло-C_6H_{11}–F	186,0 [a] (*акс*)	CF_3SPh	43,2
	165,5 [a] (*экв*)	CF_3OCF_3	58,3
	175,0 (средн.)	CF_3OPh	58,4
		FCN	157
цикло-C_3H_5–F	218,0	FC≡CH	94,6

[a] При −90 °С.

VIII.Е.4. Константы спин-спинового взаимодействия

Наличие большого числа частично и полностью фторзамещенных соединений делает важным рассмотрение взаимодействий ^{19}F—^{19}F и ^{19}F—^{1}H.

а. Взаимодействие ^{19}F—^{19}F

Константы этого взаимодействия сильно зависят от геометрии молекул, хотя эта зависимость не так хорошо понятна, как в случае протон-протонного взаимодействия. Константы J_{FF} не обязательно уменьшаются (и даже нередко возрастают) при увеличении числа связей, которые разделяют взаимодействующие ядра. Это иллюстрируется на нескольких приведенных ниже примерах. Экспериментальное подтверждение таких особенностей, а также рассмотрение дальнего взаимодействия H—F «через пространство» содержится в работах [65, 66].

Согласно закономерностям, изложенным в книге [I, в], ожидаемые знаки взаимодействия ^{19}F—^{19}F должны быть такими:

F_2C (геминальные F): + F–C–C–F: − F–C–C–C–F: +

F–C=C–F (*цис*): + F–C=C–F (*транс*): − $F_2C{=}C$: + F–C=C–C–F: −

В работе [36, б] приведены следущие обобщенные значения констант J_{FF} для фторзамещенных циклогексанов:

$$J_{FF}(\textit{гем}) = 290 - 305 \text{Гц};\quad J_{F_1F_2}(\textit{биакс}) \sim 27 \text{Гц};$$
$$J_{F_1F_2}(\textit{гош}) \sim 14 \text{Гц};\quad J_{F_1F_2}(\textit{биэкв}) \sim 9 \text{Гц};$$
$$J_{F_1F_2}(\textit{транс}) = 0 - 3 \text{Гц};\quad J_{F_1F_2}(\textit{акс} - \textit{экв}) \sim 1 \text{Гц}.$$

Значения других констант J_{FF} приведены в табл. 168.

Таблица 168

Константы спин-спинового взаимодействия ^{19}F—^{19}F

Система	J_{FF}, Гц	Система	J_{FF}, Гц
CF_3CF_2H (2 1)	2,8 (1—2)	FO—CF_2CF_2—C(=O)F (4 3 2 1)	8,4 (1—2) 3,2 (2—3) 5,1 (1—3) 7,0 (3—4) 3,5 (2—4)
CF_3CFH_2 (2 1)	15,5 (1—2)		
F_2, CF_3, 1, F, 2, F_2, 3, F_2, F_2, F_2	6,1 (1—2) 14,2 (1—3)	$C_6H_4F_2$ (F, F)	20,2—20,8 (*орто*) 0—7 (*мета*) 0—15 (*пара*)
$CF_3CF_2CF_2H$ (3 2 1)	⩽ 1 (1—2) 4 (2—3) ⩽ 1 (1—3)	H(F)C=C(F)F	87 (*гем*) 33 (*цис*) 119 (*транс*)
$CF_3CF_2CF_3$ (3 2 1)	< 1 (1—2) 7,3 (1—3)	CF_3(4)F(3)C=CF(2)F(1)	57 (1—2) 39 (1—3) 116 (2—3) 8 (1—4) 22 (2—4) 13 (3—4) 157 (4—4)
$CF_3CF_2CF_2CO_2H$ (3 2 1)	⩽ 1 (1—2) ⩽ 1 (2—3) 9,0 (1—3)		

б. Взаимодействие H—^{19}F

Это взаимодействие очень напоминает протон-протонное взаимодействие в том отношении, что его величина, как правило, уменьшается при увеличении числа связей, которые разделяют взаимодействующие ядра. Константы взаимодействия J_{HF} также сильно зависят от геометрии молекул. В работе [36, б] приведены следующие обобщенные значения констант взаимодействия ^{1}H—^{19}F для фторзамещенных циклогексанов:

$$J_{HF}(\textit{гем}) \sim 45 \text{Гц};\quad J_{H_1F_2}(\textit{транс}) \sim 17 \text{Гц};$$
$$J_{H_1F_2}(\textit{цис}) \sim 6 \text{Гц};\quad J_{H_1F_1} \sim 4 \text{Гц}.$$

Согласно закономерностям, изложенным в книге [1, в], ожидаемые знаки констант взаимодействия $^1H—^{19}F$ должны быть таковы:

$$\underset{+}{\overset{F}{\underset{H}{>}}C—C} \qquad \underset{+}{F\diagdown C—C \diagup F} \qquad \underset{+}{C=C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{F}}$$

$$\underset{+\ \text{или}\ -}{F\diagdown C=C\diagup H} \qquad \underset{+}{F\diagdown C=C\diagdown H}$$

Сведения о других константах J_{HF} приведены в табл. 169.

Таблица 169

Константы спин-спинового взаимодействия $^1H—^{19}F$

Система	J_{HF}, Гц	Система	J_{HF}, Гц
$\underset{2}{CH_3}\underset{1}{CH_2}F$	47,5 (1—F) 25,7 (2—F)	(H)(F)C=C(F)(H)	74,3 (*гем*) 4,4 (*цис*)
$\underset{2}{CH_3}\underset{1}{CHF_2}$	57,2 (1—F) 20,8 (2—F)	$\underset{3}{CH_3}$($\underset{2}{H}$)C=C(F)($\underset{1}{H}$)	89,9 (1—F) 41,8 (2—F) 2,6 (3—F)
CH_3CF_3	12,8		
$\underset{2}{CF_3}\underset{1}{CH_2}F$	45,5 (H—F1) 8,0 (H—F2)		
$\underset{2}{CF_3}\underset{1}{CF_2}H$	52,6 (H—F1) 2,6 (H—F2)	$\underset{3}{CH_3}$($\underset{2}{H}$)C=C($\underset{1}{H}$)(F)	34,8 (1—F) 19,9 (2—F) 3,3 (3—F)
CF_3CH_2Cl	8,5		
CF_3CH_2Br	9,0		
CF_3CH_2OH	8,9		
циклогексан: F, H_1, H_2	49 ($1—F_{акс}$) 43,5 ($2_{акс}—F_{акс}$) 3 ($2_{экв}—F_{акс}$) 49 ($1—F_{экв}$) < 3 ($2_{акс}—F_{экв}$) < 3 ($2_{экв}—F_{экв}$)	C_6H_5F (H в *орто*-положении к F)	6,2—10,1
(H_3)(H_2)C=C(H_1)(F)	84,7 (1—F) 20,1 (2—F) 52,4 (3—F)	C_6H_5F (H в *мета*-положении к F)	6,2—8,3
(H)(F_1)C=C(F_2)(F_3)	72 (H—F1) < 3 (H—F2) 12 (H—F3)		
(H)(H)C=C(F)(F)	~ 1 *цис* 34 (*транс*)	C_6H_5F (H в *пара*-положении к F)	2,1—2,3
(H)(F)C=C(H)(F)	72,7 (*гем*) 20,4 (*транс*)	F—C≡C—H	21

VIII.Ж. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ ^{31}P

Фосфор-31 (единственный естественный изотоп фосфора) имеет спиновое квантовое число $^1/_2$ и относительную интенсивность по сравнению с водородом 0,07, что значительно упрощает его исследования методом ЯМР. Благодаря этому, а также из-за важной роли фосфора в биохимии фосфор явился объектом очень многих исследований. Едини-

ственный подробный обзор этих работ опубликован в недавно вышедшей книге [43]; однако имеется еще краткий обзор [1, в] и обзор по ЯМР-^{31}Р координационных соединений [44]. В обзоре [45] освещены работы по магнитному резонансу в соединениях фосфора, но на ядрах других элементов.

VIII.Ж.1. Эталонные соединения

Первое время наиболее распространенным стандартом при исследованиях ЯМР-^{31}Р был 85%-ный водный раствор фосфорной кислоты. Однако высокая реакционная способность этого вещества позволяла почти во всех случаях применять его лишь в качестве внешнего стандарта. В последнее время исследователи предпочитают пользоваться P_4O_6 (его химический сдвиг составляет 112,5 м. д. в слабое поле относительно сигнала 85%-ного раствора H_3PO_4), и данные, приведенные в таблицах этого раздела (табл. 170 и 171), отнесены именно к этому стандарту. При этом во многих случаях пришлось выполнить пересчет данных, полученных с использованием в качестве эталона раствора фосфорной кислоты, к стандарту P_4O_6.

VIII.Ж.2. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ^{31}Р

В приведенной диаграмме (рис. 46) положительные значения соответствуют сдвигам в сильное поле относительно сигнала P_4O_6. Диаграмма заимствована из [1, а].

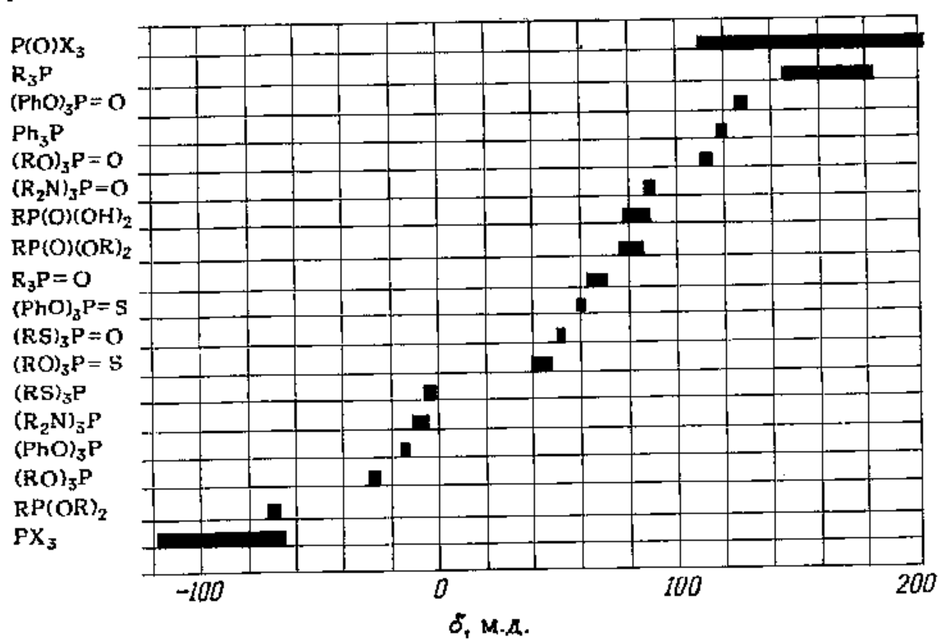


Рис. 46. Диапазоны химических сдвигов ^{31}Р.

VIII.Ж.3. Корреляционная таблица химических сдвигов ^{31}Р

В табл. 170 проиллюстрированы некоторые общие закономерности и даны сведения о резонансном поглощении некоторых специфических соединений. Все данные приведены относительно стандарта P_4O_6 (в большинстве случаев они получены пересчетом данных, известных относительно стандарта — 85%-ной H_3PO_4), причем положительным

Таблица 170

Химические сдвиги ^{31}P для различных соединений

Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.	Соединение	δ, м. д.
P_4	573	CH_3PBr_2	−71	POF_3	148
PH_3	352	$C_2H_5PBr_2$	−81	POF_2Cl	128
PF_3	16	$PhPBr_2$	−40	$POFCl_2$	113
PCl_3	−107	CH_3PI_2	−17	$POCl_3$	110
PBr_3	−116	$(CH_3)_2PCl$	17	$PO(CH_3)F_2$	86
PI_3	−65	$(C_2H_5)_2PCl$	−6	$PO(Ph)F_2$	101
CH_3PH_2	276	$(Ph)_2PCl$	33	$PO(CH_3)_2F$	47
$C_2H_5PH_2$	241	$(CH_3)_2PBr$	23	$PO(CH_3)_3$	76
$(CH_3)_2PH$	212	$(C_2H_5)_2PBr$	−3	$PO(C_2H_5)_3$	64
$(CH_3)_3P$	175	$(Ph)_2PBr$	43	$PO(Ph)_3$	88
$(C_2H_5)_3P$	133	$CH_3OP(Ph)_2$	−3	$PO(OCH_3)_2CH_3$	81
$(Ph)_3P$	118	$CH_3OP(CH_3)_2$	−88		
		$(C_2H_5O)_2P—O—$	−35		
$_{\alpha}P(—O—CH_2—)_3P_{\beta}$	23 (α), 180 (β)	$—O—P(OC_2H_5)—O—$	−15	$HO—P_{\alpha}(=O)(H)—O—[P_{\beta}(=O)(H)—O]_m—P_{\alpha}(=O)(H)—OH$	120 (α), 127 (β)
		$(CH_3O)_3P$	−27		
		$(C_2H_5O)_3P$	−24		
$C_2H_5PCl_3$	−83	$(PhO)_3P$	−14		
$PhPCl_2$	−47				

значениям соответствуют сдвиги в более сильное поле относительно сигнала P_4O_6.

VIII.Ж.4. Константы спин-спинового взаимодействия

Общие закономерности, устанавливающие связь между константами спин-спинового взаимодействия ядер фосфора и стереохимией соединений, до сих пор еще не установлены (табл. 171).

Таблица 171

Константы спин-спинового взаимодействия ядер ^{31}P

Соединение	J, Гц	Соединение	J, Гц
PH_3	179 (PH)	$P(CH=CH_2)_3$	11,7 (PH, *α*)
CH_3PH_2	207 (PH)		30,2 (PH, *транс*)
	4 (PCH)		13,6 (PH, *цис*)
$(CH_3)_2PH$	207 (PH)	$CH_3OP(CH_3)_2$	8,3 (PCH)
H_2PPH_2	108,2 (PP)		10,9 (POCH)
	186,5 (PH)	PF_3	1410 (PF)
	11,9 (PPH)	PF_2Cl	1390 (PF)
CH_3PBr_2	19,3 (PH)	$PFCl_2$	1320 (PF)
$P(CH_3)_3$	2,66 (PH)	POF_3	1080 (PF)
		$POFCl_2$	1190 (PF)
$P(—O—CH_2—)_3P$	8,9 (PCH)	$PO(CH_3)_2F$	990 (PF)
	2,6 (POCH)	$PO(Ph)F_2$	1115 (PF)
		$ClCH_2PF_2$	1196 (PF)
$P(C_2H_5)_3$	13,7 (PCH)	$HPO_2PO_3^-$	480 (PP)
	0,5 (PCCH)	$(C_2H_5O)_2P(O)H$	−686 (PH)

VIII.3. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ АЗОТА

Азот имеет два магнитных изотопа: ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%). При исследовании ЯМР на ядрах обоих изотопов возникают очень большие трудности. Несмотря на то что ^{14}N (спиновое квантовое число 1) — изотоп с очень высоким естественным содержанием, он обладает слишком малой относительной интенсивностью и имеет квадрупольный момент, что приводит к существенному уширению линии резонанса (затрудняя наблюдение спин-спинового расщепления) и к большим ошибкам при измерении химических сдвигов (достигающим в некоторых случаях 50 м. д.). Вместе с тем удается наблюдать взаимодействие *через* ядро ^{14}N между другими ядрами молекулы; например, N-метильная группа в N-метилацетамиде заметно взаимодействует и с группой N—H, и со второй метильной группой этой молекулы.

Низкое естественное содержание изотопа ^{15}N (спиновое квантовое число $^1/_2$) в сочетании с очень малой относительной интенсивностью почти полностью исключает обнаружение его магнитного резонанса в не обогащенных этим изотопом соединениях. Вместе с тем потенциальные возможности ЯМР на ядрах азота при исследованиях биологически важных молекул настолько велики, что будущее этого метода представляется весьма обещающим. Промышленность изготавливает многие вещества, обогащенные изотопом ^{15}N до 99%. В последнее время опубликованы три обзора по ЯМР на ядрах азота [38], и по этим источникам, а также с использованием данных, приведенных в работе [39], составлены таблицы, включенные в настоящий раздел (табл. 172—174).

VIII.3.1. Эталонные соединения

До сих пор не достигнуто согласия по поводу того, какое соединение следует использовать в качестве стандарта при исследовании ЯМР на ядрах азота. В табл. 172 перечислены сведения о наиболее употребительных эталонных веществах, а также о недавно предложенных [40]

Таблица 172

Химические сдвиги эталонных веществ для ЯМР азота

Соединение	$\delta_{NO_3^-}$, м. д.
NO_3^-	0,0
HNO_3	0
CH_3NO_2	0 [a]
$C(NO_2)_4$	48
$(C_2H_5)_4N^+I^-$	312
$(CH_3)_4N^+I^-$	332
NH_3	376

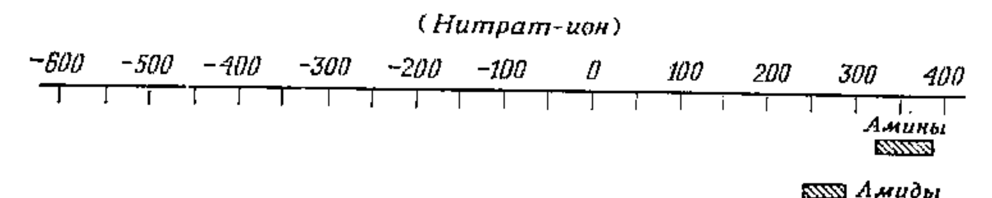
[a] По другим данным [38,б] химический сдвиг этого соединения равен —3 м. д.

в качестве стандартов солях тетраметил- и тетраэтиламмония. В цитированной работе обсуждается также влияние растворителя и аниона на химический сдвиг этих двух соединений. Указанные в табл. 172 сдвиги всех соединений отнесены к резонансу нитрат-аниона в подкисленном

растворе нитрата аммония или в азотной кислоте. Такой выбор стандарта приводит к тому, что положительным значениям сдвигов соответствуют более *высокие* напряженности поля.

VIII.3.2. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ЯМР азота

В приведенной ниже диаграмме (рис. 47) положительные сдвиги соответствуют более высоким напряженностям поля. Все значения отнесены к нитрат-иону и одинаково хороши как для ^{14}N, так и для ^{15}N.



Нитрилы

Алифатические нитросоединения

Ароматические нитросоединения

Нитраты

Азосоединения

Нитриты

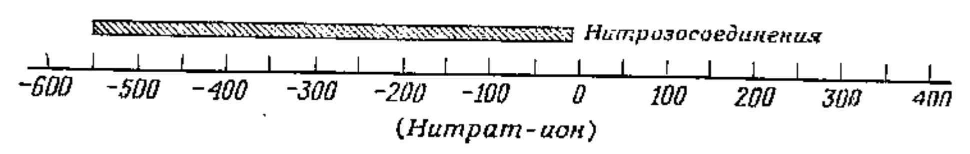


Рис. 47. Диапазоны химических сдвигов ядер азота.

VIII.3.3. Корреляционная таблица химических сдвигов ядер азота

В табл. 173 проиллюстрированы некоторые общие закономерности и даны сведения о резонансном поглощении азота в наиболее распространенных соединениях. Все данные приведены относительно нитрат-иона (что потребовало в некоторых случаях пересчета от других использовавшихся стандартов), причем положительным сдвигам соответствуют более высокие напряженности поля. В пределах экспериментальной погрешности приведенные данные одинаковы для резонансов на ядрах ^{14}N и ^{15}N. Следует, однако, иметь в виду, что эта экспериментальная погрешность в некоторых случаях может достигать нескольких миллионных долей.

VIII.3.4. Константы спин-спинового взаимодействия

Квадрупольный момент ядра ^{14}N в большинстве случаев препятствует наблюдению спин-спинового взаимодействия этого ядра с другими ядрами. Однако данные о взаимодействии ^{14}N—X могут быть получены на основании данных о взаимодействии ^{15}N—X с помощью соотношения $J_{^{14}N-X} = -0{,}713\,J_{^{15}N-X}$, где коэффициент —0,713 представляет

Таблица 173

Химические сдвиги на ядрах азота для некоторых соединений

Соединение	$\delta_{NO_3^-}$, м. д.	Соединение	$\delta_{NO_3^-}$, м. д.
N_2	14	$CH_3CSNHC_6H_5$	210,9
NO_3^-	0	H_2NCONH_2	299,1
NO_2^-	—335	Пиридин	74
CN^-	112	Пиридиний-ион	170
NH_3	383	Пиррол	230
CH_3NH_2	378	Индол	251
$C_2H_5NH_2$	365	Пиримидин	73
$C_3H_7NH_2$	355,9	Пиразин	41
$CH_2{=}CH{-}CH_2NH_2$	355,5	6-NH_2, 1N, 3N, 7N, 9N—R	N 1 141,7 N 3 135,6 N 6 282,8 N 7 129,5 N 9 191,6
▷—CH_2NH_2	352,8	Хинолин	72
$C_6H_5CH_2NH_2$	352,4	Изохинолин	64
$(CH_3)_2CHNH_2$	332,2	Бензтиазол	60
▷—NH_2	346,5	CH_3CN	137
⬠—NH_2	337,3	C_2H_5CN	137
$(CH_3)_3CNH_2$	317,2	$CH_2{=}CHCN$	124
$C_6H_5NH_2$	319	C_6H_5CN	124
$(CH_3)_2NH$	371	CH_3NC	218
$(C_2H_5)_2NH$	327,9	C_2H_5NC	203
▷N—H	387,2	CH_3NO_2	0
$(CH_3)_3N$	365	$C_2H_5NO_2$	—12
$(C_2H_5)_3N$	327	$(CH_3)_2CHNO_2$	—24
H_2NNH_2	328,7	$(CH_3)_3CNO_2$	—30
$CH_3\underset{2}{N}H\underset{1}{N}H_2$	N 1 321,9 N 2 299,4	$C(NO_2)_4$	48
$HCONH_2$	267,8	$C_6H_5NO_2$	8
CH_3CONH_2	269,6	C_2H_5ONO	37,5
$C_2H_5CONH_2$	272,8	C_6H_5NO	—546
$HCONHCH_3$	264,1	$C_2H_5C(CH_3){=}NOH$	80
$CH_3CONHCH_3$	268,7	NH_4^+	353
$C_2H_5CONHC_6H_5$	243,3	$CH_3NH_3^+$	342
CH_3CSNH_2	238,9		

собой отношение γ_{14}/γ_{15}. Все данные, приведенные в табл. 174, относятся к ядру ^{15}N, хотя исходные наблюдения могли быть выполнены на ядрах ^{14}N (и преобразованы затем умножением на коэффициент —1,402). Отметим, что взаимодействия азот — водород зависят от геометрии молекул (см. [41], где проводится обсуждение угловой зависимости вицинального взаимодействия N—H в аминокислотах), а также от состояния гибридизации азота [42].

Таблица 174

Константы спин-спинового взаимодействия N—H

Соединение	$J_{^{15}N-H}$, Гц	Соединение	$J_{^{15}N-H}$, Гц
NH_3	61,2	Пиридин (H_1 — в положении 2, H_2 — 3, H_3 — 4)	10,76 (N—H1) 1,53 (N—H2) 0,21 (N—H3)
NH_4Cl	73,2	HCN	8,7
CH_3NH_2	1,0 (N—H2)	CH_3CN	2,8
$C_6H_5NH_2$	78,5	$H_2NCH_2CO_2H$ (1)	0,4 (pH 6,33) 1,5 (pH 13,68) } (N—H1)
$H_3C(=O)$—$N(H_1)(H_2)$ (HCONH₂: H_3 при C)	88,0 (N—H1) 92,0 (N—H2) 19,0 (N—H3)	$\overset{2}{CH_3}\overset{+}{N}\overset{1}{H_3}$	75,6 (N—H1) 0,8 (N—H2)
CH_3CONH_2	1,3 (N—H1)	$(CH_3)_4N^+$	0,8
HO—N(H_1)(H_2)	2,68 (N—H1) 13,8 (N—H2)	$(\overset{2}{CH_3}\overset{1}{CH_2})_4N^+$	0,3 (N—H1) 2,7 (N—H2)
$H_2NC(=O)NH_2$	89		

VIII.И. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС НА ДРУГИХ ЯДРАХ [59]

В принципе любой из более чем 200 изотопов, ядра которых обладают магнитными моментами (см. табл. 175), может изучаться методом ЯМР. Практически же бо́льшая их часть остается неизученной по различным причинам (низкое естественное содержание, малая относительная интенсивность и т. д.). Ниже даны ссылки на основную литературу по некоторым наиболее изученным элементам. Эта литература не всегда представлена обзорами и указана лишь с той целью, чтобы дать хотя бы отправные точки для поиска других источников. Самым лучшим общим руководством по ЯМР на различных ядрах является книга Дж. Эмсли, Дж. Финея и Л. Сатклифа [1, в]. Помимо этого, имеются сводки данных по ЯМР для соединений некоторых элементов, включающие результаты их исследования методом ЯМР на ядрах других элементов. В качестве примера можно привести книгу [67].

VIII.И.1. Бор

Бор имеет два изотопа с магнитными ядрами: ^{10}B (18,8%, $I = 3$) и ^{11}B (81,2%, $I = 3/2$). Второй из них исследован в большей мере благодаря его высокому естественному содержанию и сравнительно большой относительной интенсивности. В спектрах ЯМР ^{11}B наблюдается квадрупольное уширение линий, но это не является серьезной помехой к их исследованию. В качестве эталонных соединений применяются $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (наиболее распространенный стандарт, $\delta = 0,00$), $B(OCH_3)_3$ ($\delta = -18,3$), $BF_3 \cdot O(CH_3)_2$ ($\delta = -0,5$), BF_3 ($\delta = -11,5$), BCl_3 ($\delta = -47,0$), BBr_3 ($\delta = -40,0$) и $NaBH_4$ ($\delta = 42,6$). Положительным сдвигам соответствуют более высокие напряженности поля относительно резонансного сигнала $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Общее обсуждение ЯМР на ядрах бора можно найти в [1, в; 68, 69].

VIII.И.2. Кислород

Изотоп ^{17}O, ядра которого обладают магнитным моментом, имеет естественное содержание всего лишь 0,037%, поэтому его магнитный резонанс может изучаться лишь в соединениях, обогащенных этим изотопом. Резонансное поглощение воды ($H_2{}^{17}O$) происходит при очень высокой напряженности поля, и поэтому вода может служить идеальным эталонным веществом. Общее обсуждение ЯМР на ядрах кислорода содержится в [1, в; 70].

VIII.И.3. Кремний

Единственным из естественных изотопов кремния с магнитным моментом ядра является ^{29}Si (4,70%, $I = 1/2$). Из-за его низкого естественного содержания и малой относительной интенсивности проводилось очень немного исследований ЯМР этого элемента. В качестве эталонных веществ обычно использовались полидиметилсилоксаны $[(CH_3)_2SiO]_x$ ($\delta = 0,00$) и тетраметилсилан ($\delta = -22,0$). Основные сведения о ЯМР на ядрах ^{29}Si обсуждаются в [1, в; 71, 72].

VIII.И.4. Галогены

Хлор-35 (75,53%, $I = 3/2$), хлор-37 (24,47%, $I = 3/2$), бром-79 (50,54%, $I = 3/2$), бром-81 (49,46%, $I = 3/2$) и иод-127 (100%, $I = 5/2$) (фтор подробно обсуждался выше) являются потенциально интересными изотопами для исследований ЯМР. Основным затруднением при этих исследованиях является очень большая ширина линий их резонансов. Несмотря на это, на изотопах галогенов проведен ряд исследований, общий обзор которых содержится в работе [73].

VIII.И.5. Литий

Литий состоит из двух магнитных изотопов: ^{6}Li (7,42%, $I = 1$) и ^{7}Li (92,58%, $I = 3/2$), однако в литературе имеется очень немного сведений об исследованиях ЯМР на этих изотопах. Из современных работ можно указать [74, 75].

VIII.И.6. Натрий

Натрий на 100% состоит из изотопа ^{23}Na ($I = 3/2$), но также исследован очень мало. Из современных работ известны [75, 76].

VIII.И.7. Олово

Олово имеет три магнитных изотопа: ^{115}Sn (0,35%), ^{117}Sn (7,61%) и ^{119}Sn (8,58%) — с одинаковым магнитным моментом ядра $I = 1/2$. В работе [77] приведены данные о химических сдвигах для 40 органических соединений олова.

VIII.К. СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ЯМР

В этом разделе даны ссылки на основную современную литературу и кратко описаны специальные методы исследований и применения ЯМР, которые не обсуждались выше. Часть этих методов и применений рассматривается в общей литературе [1—3]. В таких случаях дополнительно указаны лишь ссылки на более поздние работы или достаточно широкие обзоры.

VIII.K.1. Применение ЯМР в биологических исследованиях

Опубликовано очень много работ по применению протонного магнитного резонанса для изучения биологически важных систем; см., например, [78, 79 (применение ЯМР к проблемам фармакологии); 80 (исследования в области биохимии биополимеров); 81 (применение двойного резонанса * в биологии); 82]. Появление приборов, позволяющих изучать ЯМР на ядрах ^{13}C, ^{31}P, ^{14}N, ^{15}N, ^{23}Na и других магнитных изотопов, открыло возможность для многих новых исследований. Важная роль в этих исследованиях принадлежит описанным ниже специальным методам. Так, например, в тех случаях, когда приходится иметь дело с очень малыми образцами, неоценимую помощь оказывает применение методов фурье-преобразования спектра в сочетании с усреднением по времени и применением сверхпроводящих магнитных систем.

VIII.K.2. Конформационный анализ и измерения при переменной температуре

Применение ЯМР к исследованию конформационных равновесий молекул осуществляется в основном двумя методами. Если взаимное превращение конформаций происходит медленно по сравнению с периодом радиочастотных колебаний, то теоретически (в предположении, что возможны только две конформации молекулы) должны наблюдаться два различных спектра. Непосредственное измерение относительных площадей под соответствующими кривыми поглощения может служить прямой мерой относительных концентраций каждого конформера и, следовательно, позволяет определить разность свободной энергии для двух конформеров. Применение этого метода зависит от того, удается ли разделить сигналы, соответствующие двум конформерам. Например, водород в α-положении к брому в бромциклогексане при температуре $-75\,^{\circ}C$ дает две полосы в спектре ПМР (все остальные части двух спектров перекрываются); по площадям под этими полосами можно установить, что разность свободной энергии для двух конформеров составляет около 0,5 ккал/моль. Это следует из известного соотношения

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad \text{где} \quad K = \frac{x}{1-x},$$

а x — мольная доля более устойчивого конформера (с экваториальным атомом брома). В тех случаях, когда конформеры быстро превращаются друг в друга, можно либо охладить образец (как это делали с бромциклогексаном) до температуры, при которой превращение конформеров происходит достаточно медленно для проведения анализа описанным выше методом, либо воспользоваться усредненным спектром. В усредненном спектре химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия усреднены и принимают значения, зависящие от относительного содержания конформеров. Например, бромциклогексан при 25 °C содержит приблизительно 70% экваториального изомера; следовательно, средневзвешенный химический сдвиг для α-водорода должен быть равен $\delta = (0{,}7\delta_{экв} + 0{,}3\delta_{акс})/2$, где $\delta_{экв}$ и $\delta_{акс}$ — соответствующие сдвиги для чистых экваториального и аксиального конформеров. Дополнительное обсуждение этой методики приведено в гл. 3, разд. III. Множество конкретных примеров рассмотрено в двух больших обзорах по применению метода ЯМР в конформационном анализе [83 (обзор за

* Электронно-ядерного резонанса и эффекта Оверхаузера (см. стр. 330). — *Прим. перев.*

1967 и 1968 гг.); 84 (обширный обзор, охватывающий период до начала 1967 г.; библиография включает 740 ссылок)].

При использовании методики измерений при переменной температуре в конформационном анализе (или вообще во всех остальных случаях) точное измерение температуры внутри образца, исследуемого методом ЯМР, сопряжено с большими трудностями. (В лучшем случае удается измерить температуру внутри ампулы с образцом, но на практике и это оказывается слишком трудно и почти никогда не выполняется.) Обычный метод измерения температуры при исследованиях ЯМР заключается в использовании образцов этиленгликоля (при температурах выше комнатной) или метанола (при температурах ниже комнатной). Разность химических сдвигов для протона гидроксильной группы и протона, присоединенного к этому углероду, в этих соединениях очень чувствительна к температуре. Ван-Гинг [46] получил уравнения, описывающие эту зависимость при использовании указанных спиртов со степенью чистоты, которая соответствует определяемой реактивом Фишера; в спирты добавлялись следы (0,03 об.%) концентрированного водного раствора хлористоводородной кислоты (точность в соблюдении количества HCl не является крайне необходимой). Приготовление таких растворов не требует принятия специальных мер предосторожности (как, например, обезгаживание или отпайка ампул).

Для метанола указанная зависимость является не точно линейной, и, чтобы среднеквадратичная ошибка в диапазоне температур 200—330 К не превышала 1 К, приходится пользоваться уравнением второй степени

$$T = 406,0 - 0,551\,|\Delta\nu| - 63,4\left(\frac{\Delta\nu}{100}\right)^2,$$

где $\Delta\nu$ — указанная выше разность химических сдвигов (в герцах) при рабочей частоте 60 МГц, а T — температура (в кельвинах). Таким образом, например, разности химических сдвигов 110 Гц должна соответствовать температура 268,7 К. Для более узких температурных интервалов можно пользоваться линейными уравнениями:

а) в интервале 220 — 270 К

$$T = 498,4 - 2,083\,|\Delta\nu| \text{ (ошибка } \approx 1,0 \text{ К)};$$

б) в интервале 265 — 313 К

$$T = 468,1 - 1,810\,|\Delta\nu| \text{ (ошибка } \approx 0,5 \text{ К)}.$$

При использовании этиленгликоля в диапазоне 295—415 К выполняется линейная зависимость разности химических сдвигов от температуры:

$$T = 466,4 - 1,705\,|\Delta\nu| \text{ (ошибка } \approx 0,4 \text{ К)}.$$

VIII.К.3. Процессы обмена

Спектроскопия ЯМР может быть использована для изучения кинетики обмена между двумя (или несколькими) состояниями или видами молекул, как это было проиллюстрировано на примере конформационного анализа в предыдущем разделе. В этом примере было рассмотрено два предельных случая: очень медленный обмен, когда возможно наблюдение спектров отдельных состояний, и очень быстрый обмен, когда наблюдается усредненный спектр. При промежуточных скоростях обмена наблюдается уширение линий ЯМР; при повышении температуры уширение происходит до тех пор, пока линии не сольются в единый, усредненный спектр. Анализируя форму уширенных линий, можно получить информацию о скоростях обмена между двумя (или несколь-

кими) состояниями. Методы такого анализа зачастую довольно сложны и требуют применения вычислительной техники, в особенности в тех случаях, когда каждое из двух состояний, между которыми происходит обмен, имеет более чем один пик поглощения.

Если обмен происходит только между двумя равнозаселенными состояниями, дающими синглетные (одиночные) пики поглощения (как это, например, имеет место для метильных групп в N,N-диметилформамиде), скорость обмена при температуре слияния сигналов (температура, при которой две резонансные линии сливаются в одну) легко определяется из уравнения

$$\tau = \left[\pi \sqrt{2}\,(\nu_a - \nu_b)\right]^{-1} \quad \text{или} \quad k_c = \pi \sqrt{2}\,(\nu_a - \nu_b)/2,$$

где ν_a и ν_b — резонансные частоты (в герцах) состояний (или видов молекул) a и b в отсутствие обмена (при достаточно низких температурах), τ — время жизни обменивающейся системы при температуре слияния сигналов, k_c — скорость обмена при температуре слияния сигналов ($k_c = {}^1/_2\tau$).

Подобно этому для спин-спинового взаимодействия в системе AB (см. разд. VIII.K.10), состоящей из равнозаселенных, обменивающихся между собой ядер (как, например, аксиальный и экваториальный атомы H, присоединенные к одному атому углерода в циклогексане), скорость обмена при температуре слияния сигналов определяется уравнением

$$k_c = \frac{\pi \sqrt{2}}{2}\left[(\nu_a - \nu_b)^2 + 6J_{ab}\right]^{-1/2}.$$

Поскольку величины $\Delta\nu$ обычно имеют порядок от 10 до 1000 Гц, методом ЯМР можно изучать процессы со значениями τ от 10^{-2} до 10^{-4} с. Более подробное обсуждение этой методики можно найти в [85, 86].

VIII.K.4. Сверхпроводящие магниты

Обычные магниты с железным сердечником могут давать поля с предельной напряженностью около 23,5 кГс, что позволяет наблюдать протонный резонанс на частотах до 100 МГц. Для получения магнитных полей более высоких напряженностей приходится пользоваться сверхпроводящими соленоидами. (Соленоидами их называют потому, что они не имеют сердечника, а состоят только из сверхпроводящих витков.) В настоящее время выпускают спектрометры ЯМР (фирма «Varian Associates») со сверхпроводящими магнитами, которые работают при напряженности магнитного поля 70,5 кГс (что соответствует частоте протонного резонанса 300 МГц). Переход к высоким напряженностям имеет два преимущества: повышение интенсивности сигнала (т. е. чувствительности прибора) и упрощение спектров за счет увеличения диапазонов химических сдвигов (их большей развертки). Современное состояние исследований методом ЯМР с применением сверхпроводящих магнитов обсуждается в работе [87].

VIII.K.5. Методика усреднения по времени спектров ЯМР

Одной из наиболее серьезных трудностей в спектроскопии ЯМР является характерная для нее низкая чувствительность. Существует несколько способов преодоления этой трудности (в частности, описанное выше применение сверхпроводящих магнитов). Одним из наиболее распространенных в настоящее время приемов является методика ус-

реднения спектров по времени. Она заключается в повторной развертке спектра и его накоплении в памяти ЭВМ. При этом от сигналов всегда поступают только положительные вклады, которые медленно накапливаются, тогда как шумы поступают беспорядочно с положительными и отрицательными вкладами, что приводит к уменьшению их среднего значения. Теоретически повышение отношения сигнала к шуму при этом равно квадратному корню из числа разверток спектра. Таким образом, можно получить приблизительно 20-кратное улучшение отношения сигнала к шуму в результате 500-кратной развертки спектра.

Однако при нормальных скоростях записи спектра для этого потребовалось бы очень большое время. Это время может быть значительно сокращено при использовании импульсной техники или методики фурье-преобразования (см. ниже). Эти и другие способы улучшения отношения сигнала к шуму для спектрометров ЯМР обсуждаются в обзорах [88, 89].

VIII.К.6. Фурье-спектроскопия

Обычный метод получения спектров ЯМР состоит в том, что при плавной развертке (сканировании) радиочастоты (или магнитного поля) в каждый момент времени наблюдают только за одной точкой спектра. Для получения таким образом полного спектра требуется около 5—10 мин. При использовании методики усреднения по времени (см. выше) со 100- или 500-кратной разверткой спектра потребовалось бы очень большое время. В этом отношении спектроскопия с фурье-преобразованием обладает принципиально важным достоинством. Возбуждая одновременно все ядра образца и «прослушивая» излучаемые ими частоты по мере возвращения ядер к равновесному распределению по энергии, можно получить интерференционную картину, содержащую всю информацию о нормальном спектре образца. Время, необходимое для этой процедуры, составляет величину порядка 1 с. При этих условиях усреднение спектра, достигаемое за счет 500-кратного сканирования, может быть выполнено за время, необходимое для обычной однократной записи нормального спектра, а выигрыш в чувствительности достигает примерно 20 раз. К сожалению, полученная интерференционная картина не поддается непосредственной интерпретации; однако ее математическая обработка, называемая преобразованием Фурье, позволяет получить обычный спектр с разверткой по частоте. Это преобразование осуществляется с помощью малой вычислительной машины и требует небольшого дополнительного времени после накопления спектров. Повышение чувствительности, достигаемое при использовании описанной методики, позволяет исследовать намного меньшие, чем обычно, образцы; однако, возможно, гораздо важнее то, что эта методика позволяет исследовать ядра (в частности, ^{13}C), которые обладают низкой относительной интенсивностью, а также низким естественным содержанием. Пример применения описанной методики к спектроскопии ЯМР-^{13}C для исследования белков описан в [91].

Одновременное возбуждение всех ядер образца осуществляется с помощью короткого (продолжительностью около 100 мкс) импульса довольно мощного радиоизлучения. Имеются сообщения [94, 95] о применении непрерывного облучения образца возбуждающим излучением с произвольным, шумовым распределением частот. Кроме указанной литературы, можно рекомендовать работы [92 (обсуждение теории фурье-преобразования в применении к спектроскопии спинового эха), 93 (упрощенная модификация методики фурье-преобразования)]. Краткое описание методики фурье-спектроскопии дано в работе [90]; общий обзор см. в [96].

VIII.K.7. Двойной резонанс

Одновременное облучение образца двумя (или несколькими) радиочастотными полями нередко позволяет получить информацию, которую трудно получить другими способами. Если одно из полей используется для наблюдения резонанса, а другое (или другие) используется для возмущения спиновой системы, то такой метод называется *двойным* (или *множественным*) ядерным магнитным *резонансом*. Если частота возмущающего поля совпадает с резонансной частотой одного из взаимодействующих ядер и это поле имеет достаточную мощность, то второе ядро ведет себя в основном поле так, как будто спин-спинового взаимодействия не существует. Такая методика *подавления спин-спинового взаимодействия* часто приводит к значительному упрощению спектров и облегчает их интерпретацию. Если же возмущающее поле имеет достаточно низкую мощность, то на резонансной частоте основного поля у второго ядра обнаруживается дополнительное расщепление, которое может сопровождаться изменением относительных интенсивностей компонент мультиплета. Эта методика называется *тиклинг-резонансом* или *двойным резонансом со слабым возмущающим полем* и обладает большими достоинствами при анализе сложных спектров. Изменение интенсивностей при этом обусловлено ядерным эффектом Оверхаузера.

Если оба взаимодействующих ядра одинаковы по типу (например, оба являются протонами), то описанный выше метод называется *двойным гомоядерным резонансом*. Существует также *двойной гетероядерный резонанс*, который имеет дополнительное применение под названием *двойного межъядерного резонанса* *. Этот метод делает возможным косвенное наблюдение резонанса других ядер (обычно обладающих низкой относительной интенсивностью). Основное поле фиксируется на частоте резонанса одного из ядер, так чтобы можно было следить *за интенсивностью* резонансного поглощения. Затем производится развертка частоты возмущающего радиочастотного поля в диапазоне, который соответствует взаимодействующему гетероядру; когда осуществляется прохождение через частоту резонанса гетероядра, происходит изменение интенсивности наблюдаемого поглощения. Таким образом, удается косвенно определять химический сдвиг (а в некоторых случаях и весь спектр) гетероядра. Все эти методы подробно описаны в монографии [1], а также [98 (обстоятельный обзор теории, методики и применений двойного и множественных резонансов), 99 (обзор по методике межъядерного резонанса), 100 (обзор по электронно-ядерному двойному резонансу **), 101 (обзор по гетероядерному двойному резонансу), 102].

VIII.K.8. Ядерный эффект Оверхаузера

Как упоминалось выше в разделе о двойном резонансе, в некоторых случаях при наложении слабого возмущающего поля на частоте резонанса одного из двух взаимодействующих ядер пик поглощения, наблюдаемого для второго ядра, изменяет свою интенсивность. Этот эффект, обусловленный изменением заселенностей энергетических уровней, называется ядерным эффектом Оверхаузера. (Первоначально эффект Оверхаузера наблюдался при взаимодействии электронов с ядрами, о чем будет подробнее сказано ниже.) Общие сведения об эффекте Оверхаузера см. в [103, 104]. Одно из наиболее плодотворных применений ядерного эффекта Оверхаузера связано с тем, что он может наблю-

* В литературе на английском языке сокращенно называется INDOR. — *Прим. перев.*

** В литературе на английском языке сокращенно называется ENDOR — *Прим. перев.*

даться для пары ядер, между которыми нет спин-спинового взаимодействия, но которые находятся достаточно близко друг от друга. Дело в том, что величина этого эффекта обратно пропорциональна шестой степени расстояния между ядрами (если они не связаны спин-спиновым взаимодействием). Очевидно, такой метод может с успехом применяться для конформационного анализа и решения стереохимических задач [105, 106]. В работе [107] описана общая методика определения относительных межъядерных расстояний по наблюдениям ядерного эффекта Оверхаузера, а также указано, какие выводы можно делать на основании количественных данных, полученных при его наблюдении.

Наблюдение ядерного эффекта Оверхаузера между взаимодействующими гетероядрами приносит большую пользу при исследовании магнитного резонанса связанных с протонами ядер других элементов. Например, при наблюдении магнитного резонанса ^{13}C, когда подавлено спин-спиновое взаимодействие всех протонов с ядрами ^{13}C, происходит почти трехкратное усиление сигнала ^{13}C. Это усиление позволяет не только повысить относительную интенсивность резонанса ^{13}C, но также оказывает помощь при отнесении спектра.

VIII.К.9. Химически индуцированная динамическая поляризация ядер

В последнее время для исследования свободных радикалов с малой продолжительностью жизни стала применяться методика, основанная на эффекте, очень похожем на ядерный эффект Оверхаузера. При образовании радикала в магнитном поле магнитный момент электрона стремится расположиться вдоль поля, и образец становится намагниченным. Такое намагничение может вызвать изменение заселенности энергетических уровней ядер, которые связаны со свободным электроном спин-спиновым взаимодействием, что приводит к изменению интенсивности поглощения ЯМР. Этот эффект можно наблюдать при нормальной скорости развертки спектра ЯМР в течение некоторого времени (обычно порядка нескольких секунд) даже после того, как радикал прореагировал. Описанное явление удается использовать для определения структуры свободных радикалов в условиях, когда невозможно применение электронного парамагнитного резонанса. Подробнее метод химически индуцированной динамической поляризации ядер обсуждается в работе [108].

VIII.К.10. Анализ спектров ЯМР

а. Классификация спиновых систем

При анализе спектров ЯМР удобно рассматривать магнитные ядра как спиновые системы. Спиновая система представляет собой группу ядер, которые связаны друг с другом спин-спиновым взаимодействием. В одной молекуле может содержаться одна или несколько спиновых систем. Например, в этилхлориде имеется одна спиновая система из пяти ядер, а в этилацетате — одна спиновая система из пяти ядер и другая спиновая система из трех ядер. Последние три спина эквивалентны и дают в спектре ЯМР один общий пик. Подробнее о классификации спиновых систем можно узнать из обзора [109].

Следует особо оговорить понятие «эквивалентности» магнитных ядер. Ядра считают *химически эквивалентными*, если их химические сдвиги одинаковы. При этом возможны два случая — либо случайное совпадение химических сдвигов в конкретных условиях эксперимента (тривиальный случай), либо (что бывает гораздо чаще) совпадение химических сдвигов вследствие реальной эквивалентности ядер по условиям симметрии молекулы. Примером случайной эквивалентности

может служить пропин, в спектре ПМР которого обнаруживается всего одна линия при 60 МГц (δ 1,80 м. д. хлороформе), однако эта линия расщепляется в спектре неразбавленного жидкого пропина. Далее, если имеется группа химически эквивалентных ядер (обозначим ее А), каждое из которых одинаковым образом связано с любым ядром другой спиновой группы (В), то такие ядра называются *магнитно эквивалентными* (иногда их еще называют *изохронными*). Например, в молекуле CH_3CH_2Cl каждая из двух групп протонов обладает химической и магнитной эквивалентностью.

Отметим, что проявление эквивалентности или неэквивалентности ядер в спектрах ЯМР многих молекул зависит от кинетических или термодинамических особенностей их поведения, связанных с наличием энергетических барьеров (внутреннего вращения, инверсии, химического обмена и т. п.). Например, в спектре ЯМР циклогексана при комнатной температуре аксиальные и экваториальные протоны дают один общий синглет.

Существует общепринятый метод условного обозначения спиновых систем. Химически неэквивалентные ядра, разность химических сдвигов которых сравнима с величиной спин-спинового взаимодействия между ними ($\Delta\nu \leqslant 10J$, обычная ситуация в спектрах второго порядка), обозначаются латинскими буквами, близко расположенными в алфавите, например А, В, С. Если в этой же молекуле имеются другие магнитно связанные группы спинов, химические сдвиги которых сильно удалены от области сдвигов групп А, В, С, то они обозначаются X, Y, Z; группы спинов со сдвигами, не слишком удаленными от области сдвигов групп А, В, С, обозначаются буквами K, L, M. Обычно, обозначая ядра по алфавиту, располагают их в порядке возрастания экранирования (наименее экранированные — А, более экранированные — В и т. д.). Эти правила иллюстрируются следующими примерами:

CH_3CH_2Cl	A_2X_3	$ClCH{=}CH_2$	ABX (или ABM)
CH_3CH_2F	A_3M_2X	$RCH{=}CH_2$	ABC

Химически эквивалентные ядра могут быть магнитно неэквивалентными, если у них неэквивалентны константы спин-спинового взаимодействия с каким-либо ядром молекулы. Например, в 1,1-дифторэтилене оба протона химически эквивалентны (по условиям симметрии), но они магнитно неэквивалентны, поскольку имеются различия в их взаимодействии (*цис* или *транс*) с одним из ядер фтора. То, что такие же различия существуют и при взаимодействии с другим ядром фтора, не устраняет магнитной неэквивалентности протонов. В обозначениях химически эквивалентные, но в то же время магнитно неэквивалентные ядра различают с помощью штриха. Таким образом, 1,1-дифторэтилен можно рассматривать как спиновую систему AA′XX′, а кольцевые протоны в *п*-этилтолуоле — как систему AA′BB′.

Более подробное обсуждение эквивалентности и неэквивалентности ядер можно найти в работах [110, 111].

б. Спектры первого порядка

Если в пределах некоторой спиновой системы разность химических сдвигов у взаимодействующих между собой ядер велика по сравнению с константой спин-спинового взаимодействия между ними ($\Delta\nu > 10J$), то такую систему называют спиновой системой первого порядка. В этом случае расщепление определяется следующими правилами:

1. Если магнитное ядро взаимодействует с *n* эквивалентными ядрами, имеющими спин *I*, то резонансный сигнал состоит из $2nI + 1$ ли-

ний. Для протонов в этом случае возникает $n+1$ линий. Когда такое ядро связано более чем с одним набором эквивалентных ядер со спинами $^1/_2$, то (при условии, что все разности химических сдвигов более чем в 10 раз превышают константы взаимодействия между ядрами) такое ядро дает в спектре ЯМР сигнал, состоящий из $(n+1)(m+1)$ линий, где m и n — число ядер в каждом наборе. Другими словами, в протонной системе AM_2X_3 ядро A должно обнаруживаться в спектре ЯМР как квартет триплетов (или триплет квартетов). При этом число ядер A не оказывает влияния на спектр.

2. Расстояние между линиями мультиплета равно константе взаимодействия, которым оно обусловлено. Это расстояние не зависит от напряженности внешнего магнитного поля.

3. Относительные интенсивности пиков одного мультиплета определяются коэффициентами биномиального разложения и одинаковы для пиков, расположенных симметрично относительно центра полосы. Например, относительные интенсивности линий для дублета должны быть равны 1 : 1, для триплета 1 : 2 : 1, для квартета 1 : 3 : 3 : 1 для квинтета 1 : 4 : 6 : 4 : 1, для секстета 1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1, для септета 1 : 6 : 15 : 20 : : 15 : 6 : 1 и т. д.

в. Спектры второго порядка

При наличии сильного взаимодействия между ядрами (т. е. при $\Delta\nu < 10\ J$) в спектрах ЯМР обычно проявляются особенности второго порядка. В спектрах второго порядка отсутствует закономерный характер расщепления и часто содержится намного больше линий, чем это можно предсказать на основании приведенных выше простых правил. (Так, спектр спиновой системы AA′BB′ может включать до 24 линий.) Лишь простейшие спектры второго порядка удается проанализировать без помощи ЭВМ (см. ниже).

Анализ спектра сильно связанной двухспиновой системы (AB) выполняется относительно просто. Такая система дает спектр, состоящий из четырех линий (AB-«квартет»), причем две крайние линии (*1* и *4*) обладают меньшей интенсивностью, чем две внутренние линии (*2* и *3*). Поэтому может показаться, что четыре линии такого спектра образуют обычный квартет; в некоторых случаях $\left(\text{когда } \Delta\nu = \sqrt{J_{AB}}\right)$ AB-«квартет» неотличим от настоящего квартета с относительными интенсивностями 1 : 3 : 3 : 1. Расстояние между линиями каждой из двух пар, образующих этот спектр, равно константе спин-спинового взаимодействия, т. е. $J_{AB} = (3—4) = (1—2)$. Разность химических сдвигов ($\Delta\nu$, или просто ν_{AB}) в этом случае можно вычислить по формуле

$$\nu_{AB} = \sqrt{(1-4)(2-3)}.$$

Спектр системы A_2B также удается проанализировать без помощи ЭВМ, однако применяемый для этого метод более сложен [1].

г. Очень сложные спектры

Существует несколько методов анализа для более сложных случаев. Среди экспериментальных методов весьма полезным является подавление спин-спинового взаимодействия, которое часто позволяет настолько упростить спектр, что удается проанализировать его как спектр первого порядка. Иногда имеется возможность визуально сравнить спектр с таблицами спектров, вычисленных для различных значений констант взаимодействия и химических сдвигов. (См. [1, 6; 112; 113].)

Третий метод анализа сложных спектров включает субспектральный анализ. Может оказаться возможным разделение спектра на не связанные между собой (но обычно перекрывающиеся) части

(субспектры), определяемые различными свойствами симметрии. Такие субспектры легче проанализировать, чем исходный сложный спектр. Этот метод подробно обсуждается в работе [114].

Спектр трехспиновой системы может быть вычислен и, следовательно, проанализирован точно. Такие вычисления проводятся без помощи ЭВМ, но связаны с проведением длительных выкладок и очень трудоемки. Этот метод анализа обсуждается в работах [115].

Для анализа более сложных спектров необходимо использовать ЭВМ. Существует два общепринятых вычислительных метода такого анализа. Первый из них разработали Суолен и Рейли [47]; он состоит из двух программ: NMREN (имеются два варианта — NMREN1 и NMREN2) и NMRIT (более поздний вариант называется NMRIT-IV). Программа NMREN позволяет вычислять энергетические уровни по наблюдаемому спектру на основании отнесений наблюдаемых переходов к соответствующим энергетическим уровням; эти отнесения — наиболее трудный этап данного метода анализа. Программа NMRIT обладает двумя возможностями. Во-первых, она позволяет вычислять положения линий и их интенсивности на основании заданного набора предполагаемых химических сдвигов и констант спин-спинового взамодействия; во-вторых, она может варьировать эти химические сдвиги и константы взаимодействия до тех пор, пока не будет достигнуто согласие (если это вообще возможно) с энергетическими уровнями, вычисленными на основании наблюдаемого спектра с помощью программы NMREN. С помощью этих программ можно проводить вычисления для систем, состоящих из 3—7 ядер со спином $^1/_2$. Более подробное обсуждение этих программ и адреса для их запроса указаны ниже.

Второй общепринятый метод анализа спектров ЯМР с помощью ЭВМ разработали Ботнер-Бай и Кастеллано [48]. Их вычислительная программа LAOCN4 (первые варианты назывались LAOCN3 и LAOCOONI и II) также обладает двумя возможностями; во-первых, как и программа NMRIT, она позволяет вычислять положения линий и их интенсивности на основании заданного набора химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия; во-вторых, если вычисленный спектр настолько приближается к наблюдаемому, что удается выполнить отнесение линий, эта программа позволяет в результате итеративного вычисления определить новый набор химических сдвигов и констант взаимодействия для наблюдаемого спектра. И в этом случае также наиболее трудным этапом является отнесение вычисленных линий спектра к наблюдаемым. Описываемая программа позволяет проводить вычисления систем из 2—7 ядер со спинами $^1/_2$. В последнее время появился модифицированный вариант этого метода анализа спектра, называемый UEAITR [49], позволяющий проводить вычисления для более крупных систем, которые могут быть подразделены на подсистемы благодаря наличию симметрии (т. е. для систем, где имеется по крайней мере один набор эквивалентных ядер). Следует отметить, что ни один из указанных методов расчета не гарантирует однозначного решения. Чтобы быть уверенным в результатах анализа, следует получить решения для двух различных напряженностей магнитного поля, привлечь результаты тиклинг-резонанса или другие дополнительные данные.

Названные выше программы, за исключением UEAITR, приведены и подробно описаны в сборнике [116]. Разработана также программа, которая облегчает расчет спектров спиновых систем типа AA′BB′ с помощью программы LAOCOON III [117].

Методы анализа очень сложных спектров ЯМР описаны в [3, е; 118—120].

VIII.K.11. Парамагнитный сдвиг в спектрах ЯМР

а. Реагенты парамагнитного сдвига

Влияние парамагнетизма на ядерный резонанс хорошо изучено и подробно описано в обзорах [121, 122]. В обоих обзорах отмечается, что в присутствии парамагнитных веществ наблюдается увеличение сдвигов ЯМР. В принципе это явление могло бы использоваться для упрощения сложных спектров или для выполнения структурных исследований (см. ниже). Однако подобные сдвиги почти всегда сопровождаются настолько значительным уширением резонансных линий, что это сильно ограничивает его использование. Недавно все же было обнаружено [50], что *трис*-(2, 2, 6, 6-тетраметил-3,5-гептандионато)европий(III) Eu(thd)$_3$ [известный также под названием *трис*-(дипивалометанато)европий(III) Eu(DPM)$_3$] в виде комплекса с двумя молекулами пиридина вызывает большие сдвиги в сторону слабого поля резонансных пиков протонов, находящихся вблизи от OH-группы холестерина (к которой координируется этот реагент), причем эти сдвиги не сопровождаются заметным уширением линий. Указанный реагент имеет такую структуру:

$$\mathrm{Eu}\left[\begin{array}{l} \mathrm{O{-}C{-}C(CH_3)_3} \\ \quad\ \ \mathrm{CH} \\ \mathrm{O{-}C{-}C(CH_3)_3} \end{array}\right]_3 \cdot \mathrm{Py_2}$$

Позднее было установлено [51], что комплексообразующая способность этого реагента значительно улучшается при отщеплении пиридина. Авторы работы [51] продемонстрировали возможности этого реагента, добавляя его к раствору *н*-гексанола в CCl_4; это приводило к достаточно большому сдвигу резонанса в слабое поле, настолько, что наблюдаемый спектр гексанола приобретал вид спектра первого порядка. (Без применения реагента парамагнитного сдвига в спектре *н*-гексанола удается различить в общей огибающей резонансного поглощения метиленовых протонов только сигнал метиленовой группы, соседней с гидроксильной группой.)

Затем было обнаружено [52], что аналогичный комплекс празеодима(III) Pr(thd)$_3$ [или Pr(DPM)$_3$] также дает большие сдвиги при малом уширении линий, но уже в сторону сильного, а не слабого поля, причем по абсолютной величине эти сдвиги в три раза больше. В работе [52] сообщалось о получении спектра первого порядка для *н*-пентанола, в котором все резонансные пики сдвинуты в сторону сильного поля от сигнала ТМС, причем в самом сильном поле расположен пик метиленовой группы, соседней с гидроксильной группой.

В последнее время появилось сообщение [53] об улучшенных вариантах описанных выше реагентов парамагнитного сдвига с использованием частично фторированного лиганда 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандиона. Новые реагенты, сокращенно обозначаемые Eu(fod)$_3$ и Pr(fod)$_3$, имеют такую структуру:

$$\mathrm{Eu}(\textit{или}\ \mathrm{Pr})\left[\begin{array}{l} \mathrm{O{-}C{-}CF_2CF_2CF_3} \\ \quad\ \ \mathrm{CH} \\ \mathrm{O{-}C{-}C(CH_3)_3} \end{array}\right]_3$$

Достоинства этих реагентов заключаются в их повышенной растворимости и лучшей комплексообразующей способности (благодаря тому, что они являются более сильными льюисовыми кислотами). Эти реагенты существуют также в дейтерированном виде; кроме того, имеются сведения [123] о разработке нового реагента парамагнитного сдвига, растворимого в воде. Подробнее о реагентах парамагнитного сдвига на основе лантанидов можно прочесть в обзоре [124].

б. Применение реагентов парамагнитного сдвига

Сдвиги, вызываемые описанными выше парамагнитными реагентами, зависят от температуры и концентрации; кроме того, они зависят от устойчивости комплексов, образуемых такими реагентами с исследуемым соединением. Это объясняется существованием быстрого обмена при равновесии между закомплексованными и незакомплексованными молекулами реагента. Концентрационная зависимость парамагнитного сдвига приблизительно линейна вплоть до молярного отношения 1 : 1 сдвигающего реагента и исследуемого соединения и благодаря этому может использоваться для экстраполяции отнесений пиков резонансного поглощения к спектру, наблюдаемому без добавления сдвигающего реагента. Пример такой экстраполяции приведен в работе [54]. Константы спин-спинового взаимодействия, по-видимому, не изменяются под действием сдвигающих реагентов; однако происходящие в результате комплексообразования конформационные изменения могут вызывать (и косвенным образом вызывают) изменения констант взаимодействия.

Сдвиги, вызываемые лантанидными реагентами, зависят как от расстояния между местом комплексообразования и изучаемым ядром, так и от взаимной ориентации комплекса и этого ядра. Известны даже случаи [55], когда под действием $Eu(thd)_3$ происходит сдвиг резонанса в сильное поле при определенной ориентации ядра.

Реагенты парамагнитного сдвига могут оказать большую помощь в стереохимических исследованиях, как это показано на ряде примеров в работах [50—55]. Кроме того, известно [56], что оптически активный реагент парамагнитного сдвига *трис*-[3-(*трет*-бутилоксиметилен)*d*-камфорато]европий(III) может быть использован для определения энантиомерной чистоты вещества. В работе [58] сообщается о попытках использования хиральных реагентов парамагнитного сдвига для выявления энантиотопных протонов.

Льюисова основность комплексообразующей функциональной группы определяет устойчивость комплексов и может влиять на равновесие комплексообразования. Вследствие этого для более основных групп наблюдаются большие сдвиги, убывающие приблизительно в последовательности $NH_2 > OH > NHCO > C{=}O > {-}O{-} > CO_2R > CN$. Комплексообразование наблюдается и с такими соединениями, как сульфоксиды, карбоновые кислоты, альдегиды, сложные эфиры тиокарбаминовой кислоты и оксимы. Подробная библиография по работам с реагентами парамагнитного сдвига содержится в статье [125].

Реагенты парамагнитного сдвига используются также в спектроскопии ЯМР-^{13}C [126]. Недавно появилось сообщение о использовании фталоцианинов железа(II) в качестве реагента, сдвигающего ЯМР для аминов [127].

VIII.К.12. Жидкокристаллические растворители

Спектры ЯМР веществ, находящихся в газовой или жидкой фазе, намного проще, чем в твердой фазе, вследствие того, что в текучих фазах происходит усреднение анизотропии магнитной восприимчивости

в результате быстрого вращения молекул. Например, химический сдвиг протона в бензоле должен очень сильно зависеть от ориентации молекулы в магнитном поле. Однако, поскольку эта зависимость не имеет значения для газовой или жидкой фазы вследствие указанного выше усреднения, все протоны бензола поглощают на одной и той же частоте. В системах, где молекулы не могут вращаться достаточно быстро и не происходит усреднения спектра, важную роль приобретает спин-спиновое взаимодействие особого типа. (Вследствие этого в очень вязких жидкостях наблюдается уширение линий.) Оно представляет собой прямое взаимодействие «через пространство» магнитных моментов («диполей») ядер. Такое «дипольное» взаимодействие зависит от угла между прямой, соединяющей ядра, и направлением магнитного поля и в жидкостях и газах в результате усреднения обращается в нуль. Константы дипольного взаимодействия D_{ij} убывают с расстоянием обратно пропорционально r^3_{ij} (где r_{ij} — расстояние между ядрами i и j), и, следовательно, эта зависимость может быть использована для точного измерения межъядерных расстояний. Например, дипольное взаимодействие в бензоле, по данным работы [57], характеризуется следующими константами: $D_{орто} = -639{,}45$ Гц, $D_{мета} = -123{,}06$ Гц и $D_{пара} = -79{,}93$ Гц. На основании этих данных можно установить, что молекула бензола должна иметь форму правильного шестиугольника. Польза определения констант дипольного взаимодействия очевидна.

В твердых телах эффекты анизотропии настолько сложны, что в спектре ЯМР наблюдается лишь широкая огибающая поглощения. Однако эта трудность преодолевается при использовании жидких кристаллов в качестве растворителей. В жидких кристаллах возможно быстрое вращение молекул растворенного вещества только относительно двух из трех осей, что приводит к некоторому усреднению спектра, но все же позволяет наблюдать дипольное взаимодействие, а также анизотропию химических сдвигов. Именно этим методом определены указанные выше параметры бензола. Следует также отметить, что подобное ограниченное вращение приводит к неэквивалентности химических сдвигов протонов в бензоле и позволяет определить константы обычного спин-спинового взаимодействия («через связи») [57]:

$$J_{орто} = 6{,}0 \text{ Гц}, \quad J_{мета} = 2{,}0 \text{ Гц}, \quad J_{пара} = 1{,}0 \text{ Гц}.$$

Более подробное изложение теории и экспериментальных методов спектроскопии ЯМР с применением жидких кристаллов можно найти в [128—133]. Дополнительные общие сведения о жидких кристаллах содержатся в гл. 1, разд. VII.

VIII.Л. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В табл. 175, помещенной в этом разделе, основные резонансные частоты изотопов при напряженности магнитного поля 10 кГс заимствованы главным образом из таблиц [134]. Резонансные частоты при других напряженностях поля, а также напряженности поля, соответствующие условиям резонанса для различных частот, во всех случаях были вычислены по данным об основных резонансных частотах при напряженности поля 10 кГс. Данные о магнитных моментах ядер (μ, приведены в ядерных магнетонах, равных $eh/4\pi Mc$) и о квадрупольных моментах ядер (Q, приведены в барнах, 1 барн $= 10^{-24}$ см^2) заимствованы из таблиц [135].

Изотоп	Естественное содержание, %	Спин I	Частота ЯМР, МГц при напряженности магнитного поля (кГс) 10,000	14,092	21,139	23,487	51,672
${}_{0}n^{1*}$	—	$^1/_2$	29,167	41,104	61,655	68,506	150,713
${}_{1}H^{1}$	99,985	$^1/_2$	42,5759	60,0000	90,0000	100,0000	220,0000
${}_{1}H^{2}$	0,015	1	6,53566	9,21037	13,81555	15,35061	33,77134
${}_{1}H^{3*}$	—	$^1/_2$	45,4129	63,9980	95,9971	106,6634	234,6595
${}_{2}He^{3}$	0,00013	$^1/_2$	32,433	45,706	68,559	76,177	167,589
${}_{3}Li^{6}$	7,42	1	6,2653	8,8294	14,244	14,7156	32,3743
${}_{3}Li^{7}$	92,58	$^3/_2$	16,546	23,317	34,976	38,862	85,497
${}_{4}Be^{9}$	100	$^3/_2$	5,9834	8,4321	12,6481	14,0535	30,9177
${}_{5}B^{10}$	19,7	3	4,5754	6,4479	9,6718	10,7465	23,6422
${}_{5}B^{11}$	80,3	$^3/_2$	13,660	19,250	28,875	32,084	70,585
${}_{6}C^{13}$	1,108	$^1/_2$	10,7054	15,0866	22,6298	25,1443	55,3174
${}_{7}N^{13}$	—	$^1/_2$	4,91	6,92	10,38	11,53	25,37
${}_{7}N^{14}$	99,635	1	3,0756	4,3343	6,5014	7,2238	15,8924
${}_{7}N^{15}$	0,365	$^1/_2$	4,3142	6,0798	9,1197	10,1330	22,2925
${}_{8}O^{17}$	0,037	$^5/_2$	5,772	8,134	12,201	13,557	29,825
${}_{9}F^{19}$	100	$^1/_2$	40,0541	42,3537	63,5305	94,0769	206,9692
${}_{10}Ne^{21}$	0,257	$^3/_2$	3,3611	4,7366	7,1049	7,8944	17,3676
${}_{11}Na^{22*}$	—	3	4,436	6,251	9,377	10,419	22,922
${}_{11}Na^{23}$	100	$^3/_2$	11,262	15,871	23,806	26,452	58,193
${}_{12}Mg^{25}$	10,13	$^5/_2$	2,6054	3,6717	5,5075	6,1194	13,4627
${}_{13}Al^{27}$	100	$^5/_2$	11,094	15,634	23,451	26,057	57,325
${}_{14}Si^{29}$	4,70	$^1/_2$	8,4578	11,9191	17,8787	19,8652	43,7035
${}_{15}P^{31}$	100	$^1/_2$	17,235	24.288	36,433	40,481	89,057
${}_{16}S^{33}$	0,76	$^3/_2$	3,2654	4,6018	6,9026	7,6696	16,8731
${}_{16}S^{35*}$	—	$^3/_2$	5,08	7,16	10,74	11,932	26,250
${}_{17}Cl^{35}$	75,53	$^3/_2$	4,1717	5,8790	8,8184	9,7983	21,5562
${}_{17}Cl^{36*}$	—	2	4,8931	6,8956	10,3434	11,4927	25,2838
${}_{17}Cl^{37}$	24,47	$^3/_2$	3,472	4,893	7,339	8,155	17,941
${}_{19}K^{39}$	93,22	$^3/_2$	1,9868	2,7999	4,1999	4,6665	10,2663
${}_{19}K^{40*}$	0,118	4	2,470	3,481	5,221	5,801	12,763
${}_{19}K^{41}$	6,77	$^3/_2$	1,0905	1,5368	2,3052	2,5613	5,6349
${}_{19}K^{42*}$	—	2	4,345	6,123	9,185	10,205	22,452
${}_{20}Ca^{43}$	0,145	$^7/_2$	2,8646	4,0369	6,0554	6,7282	14,8021
${}_{21}Sc^{45}$	100	$^7/_2$	10,343	14,576	21,863	24,293	53,445
${}_{21}Sc^{46*}$	—	4	5,77	8,13	12,20	13,55	29,82
${}_{22}Ti^{47}$	7,28	$^5/_2$	2,4000	3,3822	5,0733	7,9439	17,4766
${}_{22}Ti^{49}$	5,51	$^7/_2$	2,4005	3,3829	5,0743	5,6382	12,4040
${}_{23}V^{49*}$	—	$^7/_2$	9,71	13,68	20,53	22,81	50,17
${}_{23}V^{50}$	0,25	6	4,2450	5,9823	8,9734	9,9704	21,9349
${}_{23}V^{51}$	99,75	$^7/_2$	11,19	15,77	23,65	26,28	57,82
${}_{24}Cr^{53}$	9,55	$^3/_2$	2,4065	3,3914	5,0870	5,6523	12,4350
${}_{25}Mn^{52*}$	—	6	3,907	5,506	8,259	9,177	20,188
${}_{25}Mn^{53*}$	—	$^7/_2$	11,0	15,5	23,3	25,8	56,8
${}_{25}Mn^{55}$	100	$^5/_2$	10,501	14,799	22,198	24,664	54,261
${}_{26}Fe^{57}$	2,19	$^1/_2$	1,3758	1,9388	2,9083	3,2314	7,1091
${}_{27}Co^{56*}$	—	4	7,34	10,34	15,52	17,24	37,93
${}_{27}Co^{57*}$	—	$^7/_2$	10,1	14,2	21,4	23,7	52,2
${}_{27}Co^{58*}$	—	2	15,4	21,7	32,6	36,2	79,6

Таблица 175

Напряженность поля, кГс, при постоянной частоте (МГц) 4	10	16	Относительная интенсивность при постоянной H	при постоянной ν	μ	Q	Изотоп
1,371	3,429	5,486	0,321	0,685	−1,9131	—	$_0n^{1*}$
0,940	2,349	3,758	1,00	1,00	2,79278	—	$_1H^1$
6,120	15,30	24,48	$9{,}65 \times 10^{-3}$	0,409	0,85742	0,0028	$_1H^2$
0,881	2,202	3,523	1,21	1,07	2,9789	—	$_1H^{3*}$
1,233	3,083	4,933	0,442	0,762	−2,1276	—	$_2He^3$
6,384	15,96	25,54	$8{,}50 \times 10^{-3}$	0,392	0,82202	0,0008	$_3Li^6$
2,42	6,04	9,67	0,294	1,94	3,2564	−0,04	$_3Li^7$
6,685	16,713	26,74	0,0139	0,703	−1,1776	0,05	$_4Be^9$
8,742	21,86	34,97	0,0199	1,72	1,8007	0,08	$_5B^{10}$
2,928	7,321	11,71	0,165	1,60	2,6885	0,04	$_5B^{11}$
3,736	9,341	14,946	0,0159	0,252	0,7024	—	$_6C^{13}$
8,15	20,4	32,6	$1{,}5 \times 10^{-3}$	0,115	±0,3221	—	$_7N^{13}$
13,01	32,51	52,02	$1{,}01 \times 10^{-3}$	0,193	0,4036	0,01	$_7N^{14}$
9,272	23,18	37,09	$1{,}04 \times 10^{-3}$	0,101	−0,2831	—	$_7N^{15}$
6,93	17,3	27,7	0,0291	1,58	−1,8937	−0,026	$_8O^{17}$
0,999	2,497	3,994	0,834	0,941	2,6288	—	$_9F^{19}$
11,90	29,75	47,60	$2{,}50 \times 10^{-3}$	0,395	−0,6618	0,09	$_{10}Ne^{21}$
9,02	22,5	36,1	0,0181	1,67	1,746		$_{11}Na^{22*}$
3,552	8,879	14,21	0,0927	1,32	2,2175	0,14	$_{11}Na^{23}$
15,35	38,38	61,41	$2{,}68 \times 10^{-3}$	0,714	−0,8551	0,22	$_{12}Mg^{25}$
3,606	9,014	14,42	0,207	3,04	3,6414	0,15	$_{13}Al^{27}$
4,729	11,82	18,92	$7{,}84 \times 10^{-3}$	0,199	−0,55477	—	$_{14}Si^{29}$
2,321	5,802	9,284	0,0665	0,405	1,1317	—	$_{15}P^{31}$
12,25	30,62	49,0	$2{,}26 \times 10^{-3}$	0,384	0,653	−0,055	$_{16}S^{33}$
7,87	19,7	31,5	$8{,}50 \times 10^{-3}$	0,597	1,00	0,04	$_{16}S^{35*}$
9,588	23,97	38,35	$4{,}72 \times 10^{-3}$	0,490	0,82183	−0,079	$_{17}Cl^{35}$
8,175	20,44	32,70	0,0122	0,920	1,285	−0,017	$_{17}Cl^{36*}$
11,5	28,8	46,1	$2{,}72 \times 10^{-3}$	0,408	0,68411	−0,062	$_{17}Cl^{37}$
20,13	50,33	80,53	$5{,}10 \times 10^{-4}$	0,234	0,3914	0,055	$_{19}K^{39}$
16,2	40,5	64,8	$5{,}23 \times 10^{-3}$	1,55	−1,298	−0,07	$_{19}K^{40*}$
36,68	91,70	146,7	$8{,}44 \times 10^{-5}$	0,128	0,2149	−0,067	$_{19}K^{41}$
9,21	23,0	36,8	$8{,}52 \times 10^{-3}$	0,817	−1,141		$_{19}K^{42*}$
13,96	34,91	55,85	$6{,}42 \times 10^{-3}$	1,41	−1,317		$_{20}Ca^{43}$
3,867	9,668	15,47	0,302	5,11	4,7564	−0,22	$_{21}Sc^{45}$
6,93	17,3	27,7	0,0665	3,6	3,03	0,12	$_{21}Sc^{46*}$
16,67	41,67	66,67	$2{,}09 \times 10^{-3}$	0,659	−0,7883	0,29	$_{22}Ti^{47}$
16,67	41,66	66,65	$3{,}78 \times 10^{-3}$	1,18	−1,1039	0,24	$_{22}Ti^{49}$
4,12	10,3	16,5	0,253	4,8	±4,5		$_{23}V^{49*}$
9,423	23,56	37,69	0,0558	5,59	3,3470	±0,06	$_{23}V^{50}$
3,57	8,94	14,3	0,384	5,53	5,149	−0,05	$_{23}V^{51}$
16,62	41,55	66,49	$9{,}08 \times 10^{-4}$	0,283	−0,4744	±0,03	$_{24}Cr^{53}$
10,2	25,6	40,9	0,0422	5,1	±3,05		$_{25}Mn^{52*}$
3,6	9,1	14,5	0,353	5,38	±5,01		$_{25}Mn^{53*}$
3,809	9,523	15,24	0,175	2,88	3,444	0,4	$_{25}Mn^{55}$
29,07	72,69	116,3	$3{,}37 \times 10^{-5}$	$3{,}2 \times 10^{-3}$	0,0902	—	$_{26}Fe^{57}$
5,45	13,6	21,8	0,134	4,6	±3,83		$_{27}Co^{56*}$
4,0	9,9	15,8	0,277	5,0	±4,62		$_{27}Co^{57*}$
2,6	6,5	10,4	0,376	2,9	4,03		$_{27}Co^{58*}$

Изотоп	Естественное содержание, %	Спин I	Частота ЯМР, МГц при напряженности магнитного поля (кГс) 10,000	14,092	21,139	23,487	51,672
$_{27}Co^{59}$	100	7/2	10,054	14,169	21,253	23,614	51,951
$_{27}Co^{60*}$	—	5	5,793	8,164	12,246	13,606	29,934
$_{28}Ni^{61}$	1,19	3/2	3,8047	5,3618	8,0426	8,9363	19,6598
$_{29}Cu^{63}$	69,09	3/2	11,285	15,903	23,855	26,506	58,312
$_{29}Cu^{64*}$	—	1	3,1	4,4	6,6	7,3	16,0
$_{29}Cu^{65}$	30,91	3/2	12,089	17,036	25,555	28,394	62,467
$_{30}Zn^{65*}$	—	5/2	2,345	3,305	4,957	5,508	12,117
$_{30}Zn^{67}$	4,11	5/2	2,663	3,753	5,629	6,255	13,760
$_{31}Ga^{68*}$	—	1	0,0892	0,126	0,189	0,210	0,461
$_{31}Ga^{69}$	60,4	3/2	10,22	14,40	21,60	24,00	52,81
$_{31}Ga^{71}$	39,6	3/2	12,984	18,298	27,447	30,496	67,091
$_{31}Ga^{72*}$	—	3	0,33591	0,4734	0,7101	0,7890	1,7357
$_{32}Ge^{71*}$	—	1/2	8,4	11,8	17,8	19,7	43,4
$_{32}Ge^{73}$	7,76	9/2	1,4852	2,0930	3,1395	3,4884	7,6744
$_{33}As^{75}$	100	3/2	7,2919	10,2761	15,4141	17,1268	37,6790
$_{33}As^{76*}$	—	2	3,45	4,86	7,29	8,10	17,83
$_{34}Se^{77}$	7,58	1/2	8,118	11,440	17,160	19,067	41,948
$_{34}Se^{79*}$	—	7/2	2,22	3,13	4,69	5,21	11,47
$_{35}Br^{76*}$	—	1	4,18	5,89	8,84	9,82	21,60
$_{35}Br^{79}$	50,54	3/2	10,667	15,032	22,549	25,054	55,119
$_{35}Br^{81}$	49,46	3/2	11,498	16,204	24,305	27,006	59,413
$_{35}Br^{82*}$	—	5	2,479	3,494	5,240	5,823	12,810
$_{36}Kr^{83}$	11,55	9/2	1,638	2,308	3,463	3,847	8,464
$_{36}Kr^{85*}$	—	9/2	1,6956	2,390	3,584	3,983	8,762
$_{37}Rb^{83*}$	—	5/2	4,33	6,10	9,15	10,17	22,37
$_{37}Rb^{84*}$	—	2	5,03	7,09	10,63	11,81	25,99
$_{37}Rb^{85}$	72,15	5/2	4,1108	5,7931	8,6897	9,6552	21,2415
$_{37}Rb^{86*}$	—	2	6,44	9,08	13,61	15,13	33,28
$_{37}Rb^{87}$	27,85	3/2	13,931	19,632	29,448	32,720	71,985
$_{38}Sr^{87}$	7,02	9/2	1,8452	2,6003	3,9005	4,3339	9,5346
$_{39}Y^{89}$	100	1/2	2,0859	2,9396	4,4093	4,8993	10,7784
$_{39}Y^{90*}$	—	2	6,17	8,70	13,04	14,49	31,88
$_{39}Y^{91*}$	—	1/2	2,49	3,51	5,26	5,85	12,87
$_{40}Zr^{91}$	11,23	5/2	3,97249	5,5982	8,3973	9,3304	20,5268
$_{41}Nb^{93}$	100	9/2	10,407	14,666	21,999	24,443	53,776
$_{42}Mo^{95}$	15,72	5/2	2,774	3,909	5,864	6,515	14,334
$_{42}Mo^{97}$	9,46	5/2	2,832	3,991	5,986	6,652	14,634
$_{43}Tc^{99*}$	—	9/2	9,5830	13,5048	20,2572	22,5080	49,5177
$_{44}Ru^{99}$	12,72	3/2	1,44	2,03	3,04	3,38	7,44
$_{44}Ru^{101}$	17,07	5/2	2,1	3,0	4,0	4,9	10,9
$_{45}Rh^{103}$	100	1/2	1,3401	1,885	2,8328	3,1476	6,9246
$_{46}Pd^{105}$	22,23	5/2	1,95	2,75	4,12	4,58	10,08
$_{47}Ag^{105*}$	—	1/2	1,54	2,17	3,26	3,62	7,96
$_{47}Ag^{107}$	51,82	1/2	1,7229	2,4280	3,6420	4,0467	8,9026
$_{47}Ag^{109}$	48,18	1/2	1,9807	2,7913	4,1869	4,6522	10,2348
$_{47}Ag^{110m*}$	—	6	4,557	6,423	9,633	10,703	23,547
$_{47}Ag^{111*}$	—	1/2	2,21	3,11	4,67	5,19	11,42
$_{48}Cd^{109*}$	—	5/2	2,529	3,564	5,346	5,940	13,068

Продолжение

Напряженность поля, кГс			Относительная интенсивность		μ	Q	Изотоп
при постоянной частоте (МГц) 4	10	16	при постоянной H	при постоянной ν			
3,979	9,946	15,91	0,277	5,0	4,62	0,4	$_{27}Co^{59}$
6,90	17,3	27,6	0,099	5,4	3,78		$_{27}Co^{60*}$
10,51	26,28	42,05	$3,57 \times 10^{-3}$	0,447	—0,7487	±0,16	$_{28}Ni^{61}$
3,545	8,861	14,18	0,0934	1,33	2,223	—0,180	$_{29}Cu^{63}$
13,0	32,0	52,0	$1,54 \times 10^{-4}$	0,10	—0,216		$_{29}Cu^{64*}$
3,309	8,272	13,24	0,115	1,42	2,382	—0,195	$_{29}Cu^{65}$
17,1	42,6	68,2	$1,95 \times 10^{-3}$	0,64	0,769	—0,026	$_{30}Zn^{65*}$
15,0	37,6	60,1	$2,87 \times 10^{-3}$	0,731	0,8754	0,17	$_{30}Zn^{67}$
450	1,100	1,800	$2,45 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-3}$	±0,0117	±0,031	$_{31}Ga^{68*}$
3,91	9,78	15,7	0,0697	1,203	2,016	0,19	$_{31}Ga^{69}$
3,081	7,702	12,32	0,143	1,529	2,562	0,12	$_{31}Ga^{71}$
119,1	297,7	476,3	$7,86 \times 10^{-6}$	0,126	—0,1322	0,59	$_{31}Ga^{72*}$
5,0	12,0	19,0	$7,47 \times 10^{-3}$	0,20	0,546	—	$_{32}Ge^{71*}$
26,93	67,33	107,7	$1,41 \times 10^{-3}$	1,15	—0,8792	—0,28	$_{32}Ge^{73}$
5,486	13,71	21,94	0,0253	0,859	1,439	0,29	$_{33}As^{75}$
11,6	29,0	46,0	$4,25 \times 10^{-3}$	0,648	—0,905		$_{33}As^{76*}$
4,93	12,3	19,7	$6,99 \times 10^{-3}$	0,191	0,534	—	$_{34}Se^{77}$
18	45	72	$2,98 \times 10^{-3}$	1,1	—1,02	0,8	$_{34}Se^{79*}$
9,6	24	38	$2,52 \times 10^{-3}$	0,26	±0,548	±0,25	$_{35}Br^{76*}$
3,750	9,375	15,00	0,0794	1,26	2,106	0,31	$_{35}Br^{79}$
3,479	8,697	13,92	0,0994	1,35	2,270	0,26	$_{35}Br^{81}$
16,1	40,3	64,5	$7,89 \times 10^{-3}$	2,33	±1,626	±0,70	$_{35}Br^{82*}$
24,4	61,1	97,7	$1,90 \times 10^{-3}$	1,27	—0,970	0,26	$_{36}Kr^{83}$
23,59	58,98	94,36	$2,11 \times 10^{-3}$	1,32	±1,005	0,43	$_{36}Kr^{85*}$
9,2	23	37	0,01	1,2	1,4		$_{37}Rb^{83*}$
8,0	20	32	0,013	0,95	—1,32		$_{37}Rb^{84*}$
9,731	24,33	38,92	0,0105	1,13	1,3524	0,26	$_{37}Rb^{85}$
6,2	16	25	0,0277	1,21	—1,691		$_{37}Rb^{86*}$
2,871	7,178	11,49	0,177	1,64	2,7500	0,12	$_{37}Rb^{87}$
21,68	54,19	86,71	$2,71 \times 10^{-3}$	1,44	—1,093	0,3	$_{38}Sr^{87}$
19,18	47,94	76,71	$1,19 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-2}$	—0,1373	—	$_{39}Y^{89}$
6,5	16	26	0,025	1,17	—1,63	—0,15	$_{39}Y^{90*}$
16	40	64	$2,0 \times 10^{-4}$	0,059	±0,164	—	$_{39}Y^{91*}$
10,07	25,17	40,28	$9,48 \times 10^{-3}$	1,09	—1,303		$_{40}Zr^{91}$
3,844	9,609	15,37	0,487	8,10	6,167	—0,22	$_{41}Nb^{93}$
14,4	36,0	57,7	$3,26 \times 10^{-3}$	0,763	—0,9133	±0,12	$_{42}Mo^{95}$
14,1	35,3	56,5	$3,47 \times 10^{-3}$	0,779	—0,9325	±1,1	$_{42}Mo^{97}$
4,174	10,435	16,70	0,38	7,46	5,68	0,3	$_{43}Tc^{99*}$
28	69	111	$2,0 \times 10^{-4}$	0,4	—0,63		$_{44}Ru^{99}$
19	48	76	$1,4 \times 10^{-3}$	0,6	—0,69		$_{44}Ru^{101}$
29,85	74,62	119,4	$3,16 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-2}$	—0,0883	—	$_{45}Rh^{103}$
20,5	51	82	$1,1 \times 10^{-3}$	0,54	—0,642	+0,8	$_{46}Pd^{105}$
26	65	104	$4,7 \times 10^{-5}$	0,036	±0,101	—	$_{47}Ag^{105*}$
23,22	58,04	92,87	$6,71 \times 10^{-5}$	$4,06 \times 10^{-2}$	—0,1135	—	$_{47}Ag^{107}$
20,19	50,49	80,78	$1,02 \times 10^{-4}$	$4,67 \times 10^{-2}$	—0,1305	—	$_{47}Ag^{109}$
8,78	21,9	35,1	0,0696	6,02	3,604		$_{47}Ag^{110m*}$
18	45	72	$1,40 \times 10^{-4}$	0,052	—0,145	—	$_{47}Ag^{111*}$
15,8	39,5	63,3	$2,42 \times 10^{-3}$	0,691	—0,8270	0,8	$_{48}Cd^{109*}$

Изотоп	Естественное содержание, %	Спин I	Частота ЯМР, МГц, при напряженности магнитного поля (кГс)				
			10,000	14,092	21,139	23,487	51,672
${}_{48}Cd^{111}$	12,75	$^1/_2$	9,028	12,723	19,084	21,205	46,650
${}_{48}Cd^{113}$	12,26	$^1/_2$	9,445	13,310	19,966	22,184	48,805
${}_{48}Cd^{113m*}$	—	$^{11}/_2$	1,51	2,13	3,19	3,55	7,80
${}_{48}Cd^{115*}$	—	$^1/_2$	9,862	13,898	20,847	23,163	50,959
${}_{48}Cd^{115m*}$	—	$^{11}/_2$	1,447	2,039	3,059	3,399	7,477
${}_{49}In^{113*}$	4,28	$^9/_2$	9,3099	13,1200	19,6800	21,8666	48,1065
${}_{49}In^{113m*}$	—	$^1/_2$	3,209	4,522	6,783	7,537	16,582
${}_{49}In^{114m*}$	—	5	7,2	10,1	15,2	16,9	37,2
${}_{49}In^{115m*}$	95,72	$^9/_2$	9,3301	13,1484	19,7226	21,9140	48,2109
${}_{50}Sn^{115}$	0,35	$^1/_2$	13,992	19,718	29,577	32,864	72,300
${}_{50}Sn^{117}$	7,61	$^1/_2$	15,168	21,375	32,063	35,626	78,377
${}_{50}Sn^{119}$	8,58	$^1/_2$	15,869	22,363	33,545	37,272	81,999
${}_{51}Sb^{121}$	57,25	$^5/_2$	10,189	14,359	21,538	23,931	52,649
${}_{51}Sb^{122*}$	—	2	7,24	10,20	15,30	17,00	37,41
${}_{51}Sb^{123}$	42,75	$^7/_2$	5,5176	7,7757	11,6635	12,9594	28,5108
${}_{52}Te^{123}$	0,87	$^1/_2$	11,16	15,73	23,59	26,21	57,67
${}_{52}Te^{125}$	6,99	$^1/_2$	13,45	18,95	28,43	31,59	69,50
${}_{53}I^{125*}$	—	$^5/_2$	9,0	12,7	19,0	21	47
${}_{53}I^{127}$	100	$^5/_2$	8,5183	12,0044	18,0066	20,0073	44,0161
${}_{53}I^{129*}$	—	$^7/_2$	5,6694	7,9896	11,9844	13,3160	29,2952
${}_{53}I^{131*}$	—	$^7/_2$	5,963	8,403	12,605	14,006	30,812
${}_{54}Xe^{129}$	26,44	$^1/_2$	11,777	16,597	24,895	27,661	60,855
${}_{54}Xe^{131}$	21,18	$^3/_2$	3,4911	4,9198	7,3797	8,1997	18,0394
${}_{55}Cs^{131*}$	—	$^5/_2$	10,72	15,11	22,66	25,18	55,39
${}_{55}Cs^{132*}$	—	2	8,46	11,92	17,88	19,87	43,71
${}_{55}Cs^{133}$	100	$^7/_2$	5,58469	7,8702	11,8053	13,1170	28,8574
${}_{55}Cs^{134*}$	—	4	5,666	7,985	11,977	13,308	29,278
${}_{55}Cs^{135*}$	—	$^7/_2$	5,9096	8,3281	12,4921	13,8802	30,5363
${}_{55}Cs^{137*}$	—	$^7/_2$	6,1459	8,6611	12,9916	14,4352	31,7574
${}_{56}Ba^{135}$	6,59	$^3/_2$	4,2296	5,9606	8,9408	9,9343	21,8554
${}_{56}Ba^{137}$	11,32	$^3/_2$	4,7315	6,6679	10,0018	11,1131	24,4488
${}_{57}La^{138}$	0,089	5	5,6171	7,9159	11,8738	13,1931	29,0249
${}_{57}La^{139}$	99,911	$^7/_2$	6,0144	8,4758	12,7137	14,1263	31,0779
${}_{58}Ce^{141*}$	—	$^7/_2$	2,1	3,0	4,4	4,9	10,9
${}_{59}Pr^{141}$	100	$^5/_2$	12,5	17,6	26,4	29,4	64,6
${}_{59}Pr^{142*}$	—	2	1,1	1,6	2,3	2,6	5,7
${}_{60}Nd^{143}$	12,17	$^7/_2$	2,315	3,262	4,894	5,437	11,962
${}_{60}Nd^{145}$	8,30	$^7/_2$	1,42	2,00	3,00	3,34	7,34
${}_{60}Nd^{147*}$	—	$^5/_2$	1,77	2,49	3,74	4,16	9,15
${}_{61}Pm^{147*}$	—	$^7/_2$	5,62	7,92	11,88	13,20	29,04
${}_{61}Pm^{148*}$	—	1	16	23	34	38	83
${}_{62}Sm^{147}$	14,97	$^7/_2$	1,76	2,48	3,72	4,13	9,09
${}_{62}Sm^{149}$	13,83	$^7/_2$	1,40	1,97	2,96	3,29	7,23
${}_{63}Eu^{151}$	47,82	$^5/_2$	10,559	14,880	22,320	24,800	54,561
${}_{63}Eu^{152*}$	—	3	4,848	6,846	10,269	11,410	25,103
${}_{63}Eu^{153}$	52,18	$^5/_2$	4,6627	6,5609	9,8564	10,9515	24,0933
${}_{63}Eu^{154*}$	—	3	5,084	7,165	10,747	16,829	37,023
${}_{64}Gd^{155}$	14,73	$^3/_2$	1,6	2,3	3,4	5,4	11,9

Продолжение

Напряженность поля, кГс при постоянной частоте (МГц) 4	10	16	Относительная интенсивность при постоянной H	при постоянной ν	μ	Q	Изотоп
4,43	11,1	17,7	$9,64 \times 10^{-3}$	0,213	−0,5943	—	$_{48}Cd^{111}$
4,24	10,6	16,9	0,0110	0,223	−0,6217	—	$_{48}Cd^{113}$
26	66	106	$2,11 \times 10^{-3}$	1,69	−1,087	−0,8	$_{48}Cd^{113m*}$
4,06	10,1	16,2	0,0125	0,232	−0,6477	—	$_{48}Cd^{115*}$
27,6	69,1	111	$1,85 \times 10^{-3}$	1,61	−1,040	−0,6	$_{48}Cd^{115m*}$
4,297	10,74	17,19	0,350	7,25	5,523	0,82	$_{49}In^{113*}$
12,5	31,2	49,9	$4,3 \times 10^{-4}$	0,075	−0,210	—	$_{49}In^{113m*}$
5,6	14	22	0,2	6,7	4,7		$_{49}In^{114m*}$
4,287	10,72	17,15	0,352	7,27	5,534	0,83	$_{49}In^{115m*}$
2,859	7,147	11,44	0,036	0,329	−0,918	—	$_{50}Sn^{115}$
2,637	6,593	10,55	0,046	0,358	−1,000	—	$_{50}Sn^{117}$
2,521	6,302	10,08	0,0525	0,375	−1,046	—	$_{50}Sn^{119}$
3,926	9,815	15,70	0,162	2,81	3,359		$_{51}Sb^{121}$
5,5	14	22	0,0394	1,4	−1,90	0,69	$_{51}Sb^{122*}$
7,250	18,12	29,00	0,0464	2,74	2,547	−0,37	$_{51}Sb^{123}$
3,58	8,96	14,3	0,018	0,264	−0,7359	—	$_{52}Te^{123}$
2,97	7,43	11,9	0,0320	0,318	−0,8871	—	$_{52}Te^{125}$
4	11	18	0,116	2,5	3,0	−0,89	$_{53}I^{125*}$
4,696	11,74	18,78	0,0948	2,35	2,808	−0,79	$_{53}I^{127}$
7,055	17,64	28,22	0,050	2,81	2,617	−0,55	$_{53}I^{129*}$
6,71	16,8	26,8	0,0578	2,9	2,74	−0,40	$_{53}I^{131*}$
3,397	8,491	13,59	0,0215	0,278	−0,7768	—	$_{54}Xe^{129}$
11,46	28,64	45,83	$2,80 \times 10^{-3}$	0,412	0,6908	−0,12	$_{54}Xe^{131}$
3,73	9,33	14,9	0,19	3,0	3,54	−0,57	$_{55}Cs^{131*}$
4,7	12	19	0,0628	1,6	2,22	0,46	$_{55}Cs^{132*}$
7,162	17,906	28,650	0,0482	2,77	2,578	-3×10^{-3}	$_{55}Cs^{133}$
7,06	17,6	28,2	0,0639	3,57	2,990	0,36	$_{55}Cs^{134*}$
6,769	16,92	27,07	0,0571	2,93	2,729	0,044	$_{55}Cs^{135*}$
6,508	16,27	26,03	0,0642	3,05	2,838	0,045	$_{55}Cs^{137*}$
9,457	23,64	37,83	$4,90 \times 10^{-3}$	0,498	0,8365	0,18	$_{56}Ba^{135}$
8,454	21,13	33,82	$6,96 \times 10^{-3}$	0,558	0,9357	0,28	$_{56}Ba^{137}$
7,121	17,80	28,48	0,0935	5,31	3,707	±0,8	$_{57}La^{138}$
6,651	16,63	26,60	0,060	2,98	2,778	0,22	$_{57}La^{139}$
19	48	76	$2,05 \times 10^{-3}$	1,0	±0,9		$_{58}Ce^{141*}$
3,2	8,0	13	0,3	3,6	4,3	−0,07	$_{59}Pr^{141}$
36	91	150	9×10^{-5}	0,18	±0,25	±0,03	$_{59}Pr^{142*}$
17,3	43,2	69,1	$3,5 \times 10^{-3}$	1,2	−1,08	−0,48	$_{60}Nd^{143}$
28	70	110	8×10^{-4}	0,71	−0,66	−0,25	$_{60}Nd^{145}$
23	56	90	8×10^{-4}	0,49	±0,59		$_{60}Nd^{147*}$
7,1	18	28	0,06	2,9	2,7	0,7	$_{61}Pm^{147*}$
2,5	6,3	10	0,1	1,0	2,0	0,2	$_{61}Pm^{148*}$
23	57	91	$1,5 \times 10^{-3}$	0,87	−0,813	−0,20	$_{52}Sm^{147}$
29	71	114	$8,4 \times 10^{-4}$	0,72	−0,670	0,058	$_{62}Sm^{149}$
3,788	9,471	15,15	0,178	2,89	3,464	1,1	$_{63}Eu^{151}$
8,23	20,6	32,9	0,0242	1,84	1,924	±3,0	$_{63}Eu^{152*}$
8,579	21,45	34,31	0,0153	1,28	1,530	2,8	$_{63}Eu^{153}$
7,87	19,7	31,5	0,0272	1,91	±2,000		$_{63}Eu^{154*}$
25	63	100	$1,39 \times 10^{-4}$	0,15	−0,254	1,3	$_{64}Gd^{155}$

Изотоп	Естественное содержание, %	Спин I	Частота ЯМР, МГц при напряженности магнитного поля (кГс)				
			10,000	14,092	21,139	23,487	51,672
$_{64}Gd^{157}$	15,68	$^3/_2$	2,0	2,8	4,2	4,7	10,3
$_{65}Tb^{159}$	100	$^3/_2$	9,66	13,61	20,42	22,69	49,92
$_{65}Tb^{160*}$	—	3	4,1	5,8	8,7	9,6	21,2
$_{66}Dy^{161}$	18,88	$^5/_2$	1,4	2,0	3,0	3,3	7,2
$_{66}Dy^{163}$	24,97	$^5/_2$	2,0	2,8	4,2	4,7	10,3
$_{67}Ho^{165}$	100	$^7/_2$	8,73	12,30	18,45	20,50	45,11
$_{68}Er^{167}$	22,94	$^7/_2$	1,23	1,73	2,60	2,89	6,36
$_{68}Er^{169*}$	—	$^1/_2$	7,8	11,0	16,5	18,3	40,3
$_{69}Tm^{169}$	100	$^1/_2$	3,52	4,96	7,44	8,27	18,19
$_{69}Tm^{170*}$	—	1	2,0	2,8	4,2	4,7	10,3
$_{69}Tm^{171*}$	—	$^1/_2$	3,46	4,88	7,31	8,13	17,88
$_{70}Yb^{171}$	14,31	$^1/_2$	7,4990	10,5680	15,8519	17,6133	38,7492
$_{70}Yb^{173}$	16,13	$^5/_2$	2,0659	2,9114	4,3670	4,8523	10,6750
$_{71}Lu^{175}$	97,41	$^7/_2$	4,86	6,85	10,27	11,41	25,11
$_{71}Lu^{176*}$	2,59	7	3,4	4,8	7,2	8,0	18
$_{71}Lu^{177*}$	—	$^7/_2$	4,84	6,82	10,23	11,37	25,01
$_{72}Hf^{177}$	18,50	$^7/_2$	1,3	1,8	2,7	3,1	6,7
$_{72}Hf^{179}$	13,75	$^9/_2$	0,80	1,13	1,69	1,88	4,13
$_{73}Ta^{181}$	99,988	$^7/_2$	5,096	7,182	10,772	11,969	26,332
$_{74}W^{183}$	14,40	$^1/_2$	1,7716	2,4966	3,7449	4,1610	9,1543
$_{75}Re^{185}$	37,07	$^5/_2$	9,5855	13,5083	20,2625	22,5139	49,5306
$_{75}Re^{186*}$	—	1	13,17	18,56	27,84	30,93	68,05
$_{75}Re^{187*}$	62,93	$^5/_2$	9,6837	13,6467	20,4701	22,7446	50,0380
$_{75}Re^{188*}$	—	1	13,55	19,10	28,64	13,83	70,02
$_{76}Os^{187}$	1,64	$^1/_2$	0,98059	1,3819	2,0728	2,3032	5,0669
$_{76}Os^{189}$	16,1	$^3/_2$	3,3034	4,6553	6,9830	7,7588	17,0695
$_{77}Ir^{191}$	37,3	$^3/_2$	0,7318	1,0313	1,5469	1,7188	3,7814
$_{77}Ir^{193}$	62,7	$^3/_2$	0,7968	1,1229	1,6843	1,8715	4,1173
$_{78}Pt^{195}$	33,8	$^1/_2$	9,153	12,899	19,348	21,498	47,296
$_{79}Au^{195*}$	—	$^3/_2$	0,742	1,046	1,568	1,743	3,834
$_{79}Au^{196*}$	—	2	2,3	3,2	4,8	5,4	11,9
$_{79}Au^{197}$	100	$^3/_2$	0,729188	1,0276	1,5414	1,7127	3,7679
$_{79}Au^{198*}$	—	2	2,227	3,138	4,708	5,231	11,507
$_{79}Au^{199*}$	—	$^3/_2$	1,358	1,914	2,871	3,190	7,017
$_{80}Hg^{197}$	—	$^1/_2$	7,9	11,1	16,7	18,6	40,8
$_{80}Hg^{199}$	16,84	$^1/_2$	7,59012	10,6964	16,0445	17,8273	39,2200
$_{80}Hg^{201}$	13,22	$^3/_2$	2,8099	3,9598	5,9398	6,5997	14,5194
$_{80}Hg^{203*}$	—	$^5/_2$	2,5	3,5	5,3	5,9	12,9
$_{81}Tl^{201*}$	—	$^1/_2$	24.1	34,0	51,0	56,6	125
$_{81}Tl^{203}$	29,50	$^1/_2$	24,332	34,290	51,435	57,150	125,73
$_{81}Tl^{204*}$	—	2	0,34	0,48	0,72	0,80	1,8
$_{81}Tl^{205}$	70,50	$^1/_2$	24,570	34,625	51,938	57,709	126,959
$_{82}Pb^{207}$	22,6	$^1/_2$	8,9077	12,5532	18,8297	20,9219	46,0282
$_{83}Bi^{205*}$	—	$^9/_2$	9,3	13,1	19,7	21,8	48,1
$_{83}Bi^{209*}$	100	$^9/_2$	6,84178	9,6418	14,4626	16,0696	35,3531
$_{83}Bi^{210*}$	—	1	0,337	0,475	0,712	0,792	1,741
$_{84}Po^{207*}$	—	$^5/_2$	0,82	1,16	1,73	1,93	4,24
$_{85}At$							

Продолжение

Напряженность поля, кГс при постоянной частоте (МГц) 4	10	16	Относительная интенсивность при постоянной H	при постоянной ν	μ	Q	Изотоп
20	50	80	$3,3 \times 10^{-4}$	0,20	−0,339	2	$_{64}Gd^{157}$
4,1	10	17	0,067	1,2	±1,99	1,3	$_{65}Tb^{159}$
9,8	24	39	0,016	1,6	1,68	3,0	$_{65}Tb^{160*}$
29	71	110	$4,0 \times 10^{-4}$	0,4	−0,46	2,3	$_{66}Dy^{161}$
20	50	80	$1,1 \times 10^{-3}$	0,5	0,64	2,5	$_{66}Dy^{163}$
4,6	11	18	0,20	4,4	4,12	3,0	$_{67}Ho^{165}$
33	81	130	$5,04 \times 10^{-4}$	0,61	−0,564	2,8	$_{68}Er^{167}$
5,1	13	21	$6,2 \times 10^{-3}$	0,18	0,513	—	$_{68}Er^{169*}$
11	28	45	$5,7 \times 10^{-4}$	0,083	−0,232	—	$_{69}Tm^{169}$
20	50	80	$2,3 \times 10^{-4}$	0,12	±0,246	±0,59	$_{69}Tm^{170*}$
12	29	46	$5,5 \times 10^{-4}$	0,082	±0,229	—	$_{69}Tm^{171*}$
5,334	13,34	21,34	$5,46 \times 10^{-3}$	0,176	0,4919	—	$_{70}Yb^{171}$
19,36	48,41	17,45	$1,33 \times 10^{-3}$	0,566	−0,6776	3,0	$_{70}Yb^{173}$
8,2	21	33	0,031	2,4	2,23	5,6	$_{71}Lu^{175}$
12	29	47	0,040	6,1	3,18	8,0	$_{71}Lu^{176*}$
8,3	21	33	0,032	2,4	2,24	5,4	$_{71}Lu^{177*}$
31	77	120	6×10^{-4}	0,7	0,61	3	$_{72}Hf^{177}$
50	130	200	2×10^{-4}	0,6	−0,47	3	$_{72}Hf^{179}$
7,85	19,6	31,4	0,037	2,54	2,36	4,2	$_{73}Ta^{181}$
22,58	56,45	90,31	$7,3 \times 10^{-5}$	0,042	0,117	—	$_{74}W^{183}$
4,173	10,43	16,69	0,137	2,65	3,172	2,7	$_{75}Re^{185}$
3,04	7,59	12,1	0,079	0,83	±1,73		$_{75}Re^{186*}$
4,131	10,33	16,52	0,141	2,68	3,204	2,6	$_{75}Re^{187*}$
2,95	7,38	11,8	0,086	0,85	1,78		$_{75}Re^{188*}$
40,8	102	163	$1,22 \times 10^{-5}$	0,023	0,0643	—	$_{76}Os^{187}$
12,11	30,27	48,43	$2,40 \times 10^{-3}$	0,392	0,6566	0,8	$_{76}Os^{189}$
54,7	137	219	$2,6 \times 10^{-5}$	0,087	0,145	1,3	$_{77}Ir^{191}$
50,2	126	201	$3,4 \times 10^{-5}$	0,094	0,158	1,2	$_{77}Ir^{193}$
4,37	10,9	17,5	0,0102	0,217	0,6060	—	$_{78}Pt^{195}$
53,9	135	216	$2,7 \times 10^{-5}$	0,088	±0,147		$_{79}Au^{195*}$
17	43	70	0,001	0,4	+0,58 или −0,62		$_{79}Au^{196*}$
54,9	137	219	$2,58 \times 10^{-5}$	0,086	0,14486	0,58	$_{79}Au^{197}$
18,0	44,9	71,8	$1,2 \times 10^{-3}$	0,42	0,590		$_{79}Au^{198*}$
29,5	73,6	118	$1,7 \times 10^{-4}$	0,16	0,270		$_{79}Au^{199*}$
5,1	13	20	$6,6 \times 10^{-3}$	0,19	0,524	—	$_{80}Hg^{197}$
5,27	13,18	21,08	$5,83 \times 10^{-3}$	0,180	0,5027	—	$_{80}Hg^{199}$
14,24	35,59	56,94	$1,47 \times 10^{-3}$	0,332	−0,5567	0,45	$_{80}Hg^{201}$
16	40	64	$2,5 \times 10^{-3}$	0,7	0,84		$_{80}Hg^{203*}$
1,7	4,1	6,6	0,19	0,57	1,60	—	$_{81}Tl^{201*}$
1,64	4,11	6,58	0,192	0,577	1,6115	—	$_{81}Tl^{203}$
120	290	470	$4,1 \times 10^{-6}$	0,06	±0,089		$_{81}Tl^{204*}$
1,63	4,07	6,51	0,198	0,583	1,6274	—	$_{81}Tl^{205}$
4,491	11,23	17,96	$9,40 \times 10^{-3}$	0,211	0,5895	—	$_{82}Pb^{207}$
4,3	11	17	0,35	7	5,5		$_{83}Bi^{205*}$
5,846	14,62	23,39	0,141	5,35	4,080	−0,33	$_{83}Bi^{209*}$
120	300	470	$1,32 \times 10^{-6}$	0,021	0,0442	±0,13	$_{83}Bi^{210*}$
49	120	200	8×10^{-5}	0,2	0,27	0,28	$_{84}Po^{207*}$
							$_{85}At$

Изотоп	Естественное содержание, %	Спин I	Частота ЯМР, МГц				
			при напряженности магнитного поля (кГс)				
			10,000	14,092	21,139	23,487	51,072
$_{86}$Rn							
$_{87}$Fr							
$_{88}$Ra							
$_{89}Ac^{227*}$	—	$^3/_2$	5,6	7,9	11,8	13,2	28,9
$_{90}Th^{229*}$	—	$^5/_2$	1,2	1,7	2,5	2,8	6,2
$_{91}Pa^{231*}$	—	$^3/_2$	9,96	14,04	21,05	23,39	51,47
$_{91}Pa^{233*}$	—	$^3/_2$	17	24	36	40	88
$_{92}U^{233*}$	—	$^5/_2$	1,6	2,3	3,4	3,8	8,3
$_{92}U^{235*}$	0,72	$^7/_2$	0,76	1,07	1,61	1,79	3,93
$_{93}Np^{237*}$	—	$^5/_2$	18	25	38	42	93
$_{94}Pu^{239*}$	—	$^1/_2$	3,05	4,30	6,45	7,16	15,76
$_{94}Pu^{241*}$	—	$^5/_2$	2,09	2,95	4,42	4,91	10,80
$_{95}Am^{241*}$	—	$^5/_2$	4,82	6,79	10,19	11,32	24,91
$_{95}Am^{242*}$	—	1	2,90	4,09	6,13	6,81	14,99
$_{95}Am^{243*}$	—	$^5/_2$	4,79	6,75	10,12	11,25	24,75

Относительные интенсивности по сравнению с водородом (при равном числе ядер) при постоянном поле H, а также при постоянной частоте ν вычислялись соответственно по уравнениям

$$S_H = 7{,}651 \cdot 10^{-3} \mu^3 \frac{I+1}{I^2},$$

$$S_\nu = 0{,}23871 \frac{I+1}{\mu}$$

с использованием приведенных данных о магнитном моменте μ и спине I ядра.

В тех случаях, когда в табл. 175 символ изотопа отмечен звездочкой (*), это означает наличие радиоактивности; верхний индекс m соответствует метастабильному возбужденному состоянию изотопа.

VIII.M. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *)

1. Книги по общим вопросам **:
   а) *Becker E. D.*, High Resolution NMR, Academic Press, New York, 1969; б) *Bovey F. A.*, NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1969; в) *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.*, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1, 2, «Мир», М., 1968; г) *Попл Дж., Шнейдер В., Бернстейн Г.*, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962; д) *Робертс Дж.*, Введение в анализ спектров ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1963; *Робертс Дж.*, Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии, ИЛ, М., 1961.
2. Книги, в которых обсуждается применение метода ЯМР:
   а) *Bhacca N. S., Williams D. H.*, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco, 1964; б) *Bible R. H.*, Introduction to NMR Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1965; в) *Bible R. H.*, Guide to the NMR

* См. также разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

** Дополнительно можно рекомендовать следующую литературу: *Абрагам А.*, Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963; *Драго Р.*, Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 1967; *Бранд Дж., Эглинтон Г.*, Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», М., 1967; ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, «Мир», М., 1964; *Эндрю Э.*, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1957. — *Прим. перев.*

Продолжение

Напряженность поля, кГс			Относительная интенсивность		μ	Q	Изотоп
при постоянной частоте (МГц) 4	10	16	при постоянной H	при постоянной ν			
							$_{86}Rn$
							$_{87}Fr$
							$_{88}Ra$
7,1	18	29	0,01	0,06	1,17	1,7	$_{89}Ac^{227}$*
33	83	130	$2,3 \times 10^{-4}$	0,3	0,38	4,6	$_{90}Th^{229}$*
4,0	10	16	0,066	1,2	±1,98		$_{91}Pa^{231}$*
2	6	9	0,33	2,0	3,4	−3,0	$_{91}Pa^{233}$*
25	63	100	$6,7 \times 10^{-4}$	0,5	0,54	3,5	$_{92}U^{233}$*
53	130	210	$1,2 \times 10^{-4}$	0,4	−0,35	4,1	$_{92}U^{235}$*
2,2	5,6	8,9	0,15	3	3,3		$_{93}Np^{237}$*
13	33	52	$3,7 \times 10^{-4}$	0,072	0,200	—	$_{94}Pu^{239}$*
19	48	77	$1,7 \times 10^{-3}$	0,6	−0,73		$_{94}Pu^{241}$*
8,3	21	33	0,017	1,3	1,59	4,9	$_{95}Am^{241}$*
14	34	55	$8,5 \times 10^{-4}$	0,18	±0,382	±2,8	$_{95}Am^{242}$*
8,4	21	33	0,01	1,2	1,4	4,9	$_{95}Am^{243}$*

Empirical Method, Plenum Press, New York, 1967; г) *Jackman L. M., Sternhell S.*, Application of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry, 2nd ed., Oxford, New York, 1969; д) NMR for Organic Chemistry, Mathieson D. W., Ed., Academic Press, New York, 1967.

3. Книги, в которых обсуждается теория метода ЯМР:
   а) *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.*, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970; б) *Corio P. L.*, Structure of High Resolution NMR Spectra, Academic Press, New York, 1967; в) *Memory J. D.*, Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters, McGraw-Hill, New York, 1968; г) *Сликтер Ч.*, Основы теории магнитного резонанса, «Мир», М., 1967; д) *Schumacher R. T.*, Introduction to Magnetic Resonance, W. A. Benjamin, New York, 1970; е) *Abraham R. J.*, The Analysis of High Resolution NMR Spectra, Elsevier, New York, 1971.
4. Справочные данные (дополнительно к помещенным в некоторых из перечисленных выше книг) в следующей литературе: а) *Szymanksi H. A., Yelin R. E.*, NMR Band Handbook, IFI/Plenum, New York, 1968; б) *Bovey F. A.*, NMR Data Tables for Organic Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1967; в) *Brügel W.*, NMR Spectra and Chemical Structure, Academic Press, New York, 1967; г) Sadtler Standard NMR Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa., 1967; д) *Howell M. G., Kende A. S., Webb J. S.*, Formula Index to NMR Literature Data, Vols. I and 2, Plenum Press, New York, 1966; е) *Hershenson H. M.*, NMR and ESR Spectra Index, Academic Press, New York, 1965; ж) A Catalogue of the NMR Spectra of Hydrogen in Hydrocarbons and their Derivatives, Humble Oil and Refining Co., Baytown, Texas; з) Selected NMR Spectral Data, Chemical Thermodynamics Center, Texas A. and M., College Station, Texas; и) Varian High Resolution NMR Spectra Catalog, Vols. 1 and 2, Varian Associates, Palo Alto, Calif., 1963.
5. Периодические издания:
   а) Advances in Magnetic Resonance (Advan. Magn. Reson.), Vols. 1—4, J. S. Waugh, Ed., Academic Press, New York, 1965—1970; б) Annual Review of NMR Spectroscopy (Ann. Rev. NMR Spectros.; начиная с третьего тома этот сборник называется «Annual Reports on NMR Spectroscopy»), Vols. 1—4, E. F. Mooney, Ed., Academic Press, New York, 1968—1971; в) Journal of Magnetic Resonance (J. Magn. Reson.), Vols. 1—..., W. S. Brey, Ed., Academic Press, New York, 1969—...; г) NMR, Basic Principles and Progress (NMR), Vols. 1—..., P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer-Verlag, New York, 1969—...; д) Organic Magnetic Resonance (Org. Magn. Reson.), Vols. 1—..., E. F. Mooney, Ed., Heyden and Son Ltd., London, 1969—...; е) Progress in NMR Spectroscopy (Progr. NMR Spectros.), Vols. 1—7, J. W. Emsley, J. Feeney, and L. H. Sutcliffe, Eds., Pergamon Press, New York, 1966—1971.
6. *Howery D. G.*, J. Chem. Educ., **48**, A327, A389 (1971).
7. *Rummens F. H. A.*, Org. Magn. Reson., **2**, 209 (1970).

8. *Pohl L., Eckle E.*, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **8**, а) 380; б) 381 (1969).
9. *Indriksons A., West R.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6704 (1970).
10. *Hentz D. N., Vary S.*, Chem. Ind., 1783 (1967).
11. а) *Ronayne J., Williams D. H.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **2**, 83 (1969); б) *Laszlo P.*, Progr. NMR Spectros., **3**, 231 (1967); в) *Bacon M., Maciel G. E., Musker W. K., Scholl R.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2537 (1971).
12. *Mohacsi E.*, Analyst, **91**, 57 (1966).
13. *Becconsall J. K., Daves G. D., Anderson W. R.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 431 (1970).
14. *Hickmott P. W., Meth-Cohn O.*, in «An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds», Vol. I, F. S. Scheinmann, Ed., Pergamon Press, New York, 1970.
15. *Castellano S., Sun C., Kostelnik R.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 5205.
16. *Hayamizu K., Yamamoto O.*, J. Mol. Spectros., **28**, 89 (1968).
17. *Van Meurs N.*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **87**, 145 (1968).
18. *Castellano S., Kostelnik R.*, Tetrahedron Lett., **1967**, 5211.
19. *Smith W. B., Ihrig A. M., Roark J. L.*, J. Phys. Chem., **74**, 812 (1970).
20. *Silverstein R. M., Bassler G. C.*, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2nd ed., Wiley, New York, 1967.
21. *Pascual C., Meier J., Simon W.*, Helv. Chim. Acta, **49**, 164 (1966).
22. *Tobey S. W.*, J. Org. Chem., **34**, 1281 (1969).
23. *Bothner-By A. B.*, Advan. Magn. Reson., **1**, 195 (1965).
24. а) *Murrell J. N.*, Progr. NMR Spectros., **6**, 1 (1970); б) *Barfield M., Grant D. M.*, Advan. Magn. Reson., **1**, 149 (1965).
25. *Maciel C. E., McIver J. W., Jr., Ostlund N. S., Pople J. A.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4151, 4497, 4506 (1970).
26. *Cookson R. C., Crabb T. A., Frankel J. J., Hudec J.*, Tetrahedron, Supplement, No. 7, 355 (1966).
27. *Karplus M.*, J. Chem. Phys., **30**, 11 (1959); J. Am. Chem. Soc., **85**, 2870 (1963).
28. *Garbisch E. W., Jr.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5561 (1964).
29. *Highet R. J.*, Частное сообщение, цитируемое в [1, а].
30. *Barfield M., Chakrabarti B.*, Chem. Rev., **69**, 757 (1969).
31. *Deno N. C., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2991 (1963).
32. Обзоры по ЯМР на ядрах ^{13}C:
а) *Stothers J.*, C-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1972; б) *Pregosin P. S., Randall E. W.*, in «Determination of Organic Structures by Physical Methods», Vol. 3, F. C. Nachod and J. S. Zuckerman, Eds., Academic Press, New York, 1971; в) *Grant D. M.*, Pure and Appl. Chem., **37**, 61 (1974); г) *Mooney E. F., Wilson P. H.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **2**, **153** (1969); д) *Stothers J. B.*, Quart. Rev., **19**, 144 (1965); е) *Johnson L. F., Jankowski W. C.*, Carbon-13 NMR Spectra, Wiley-Interscience, New York, 1972 (содержит около 500 конкретных спектров с указателями); ж) *Levy G. C., Nelson G. L.*, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley-Interscience, New York, 1972.
33. *Reich H. J., Jautelat M., Messe M. T., Weigert F. J., Roberts J. D.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 7445 (1969).
34. *Horsley H., Sternlicht H., Cohen J. S.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 680 (1970).
35. *Maciel G. E., McIver J. W., Jr., N. S. Ostlund, J. A. Pople*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1, 11 (1970).
36. а) *Mooney E. F.*, An Introduction to ^{19}F NMR Spectroscopy, Heyden and Son Ltd., London, and Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, 1970; б) *Mooney E. F., Winson P. H.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **1**, 243 (1968).
37. а) *Dungan C. H., Van Wazer J. R.*, Compilation of ^{19}F Chemical Shifts, Wiley-Interscience, New York, 1970; б) *Emsley J. W., Philips L.*, Progr. NMR Spectros., **7**, 1 (1971).
38. а) *Lichter R. L.*, in «Determination of Organic Structures by Physical Methods», Vol. 3, F. C. Nachod and J. S. Zuckerman, Eds., Academic Press, New York, 1971; б) *Randall E. W., Gillies D. G.*, Progr. NMR Spectros., **6**, 119 (1971); в) *Mooney E. F., Winson P. H.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **2**, 125 (1969); г) *Milne G. W. A., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6536 (1971).
39. *Herbison-Evans D., Richards R. E.*, Mol. Phys., **8**, 19 (1964).
40. *Becker E. D.*, J. Magn. Reson., **4**, 142 (1971).
41. *Lichter R. L., Roberts J. D.*, J. Org. Chem., **35**, 2806 (1970).
42. *Axenrod T., Wieder M. J., Berti G., Barilli P. L.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6066 (1970).
43. *Crutchfield M. M., Dungan C. H., Letcher J. H., Mark V., Van Wazer J. R.*, ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance, Topics in Phosphorous Chemistry, Vol. 5, Wiley-Interscience, New York, 1967.
44. *Nixon J. F., Pidcock A.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **2**, 346 (1969).
45. *Manel G.*, Progr. NMR Spectros., **1**, 251 (1966).
46. *VanGeet A. L.*, Abstracts of the 10th Experimental NMR Conferences, March, 1969, Mellon Institute, Pittsburgh, Pa.

47. *Swalen J. D., Reilly C. A.*, J. Chem. Phys., **37**, 21 (1962).
48. *Castellano S., Bothner-By A. A.*, J. Chem. Phys., **41**, 3863 (1964).
49. *Johannesen R. B., Ferretti J. A., Harris R. K.*, J. Magn. Reson., **3**, 84 (1970).
50. *Hinckley C. C.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5160 (1969).
51. *Sanders J. K. M., Williams D. H.*, Chem. Comm., **1970**, 422.
52. *Briggs J., Frost G. H., Hart F. A., Moss G. P., Stanforth M. L.*, Chem. Comm., **1970**, 749.
53. *Rondeau R. E., Sievers R. E.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1522 (1971).
54. *Demarco P. V., Elzey T. K., Lewis R. B., Wenkert E.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5735 (1970).
55. *Siddall T. H.*, Chem. Comm., **1971**, 452.
56. *Whitesides G., Lewis D. W.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6979 (1970).
57. *Snyder L. C., Anderson E. W.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5024 (1964).
58. *Fraser R. R., Petit M. A., Miskow M.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3253 (1972).
59. Некоторые применения ЯМР на ядрах атомов металла и лигандов к исследованию координационных соединений Hg, Co, Cr, Ir, W, As, Ru, Pt и B рассматриваются в обзоре: *Dawson J. W., Venanzi L. M.*, Trans. N. Y. Acad. Scis., **32**, 304 (1970).
60. Annual Book of ASTM Standards, 3rd ed., ATM, Philadelphia, 1969.
61. *Kapecki J. A.*, J. Chem. Educ., **48**, 731 (1971).
62. *Chapman Q. L., King R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1256 (1964).
63. *Schaeffer T.*, Can. J. Chem., **40**, 1 (1962).
64. *Ihrig A. R., Marshall J. L.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 1756 (1972).
65. *Abushanab E.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6532 (1971).
66. *Agranat I., et al.*, ibid., **94**, 2889 (1972).
67. *Chamberlain N. F., Reed J. J.*, The Analytical Chemitsry of Sulfur and Its Compounds, Part 3, NMR Data of Sulfur Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1971.
68. *Eaton G. R., Lipscomb W. N.*, NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds, Benjamin, New York, 1969.
69. *Henderson W. G., Mooney E. F.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **2**, 219 (1969).
70. *Silver B. L., Luz Z.*, Quart. Rev., **21**, 458 (1967).
71. *Engleliardt G., Jancke H., Mägi M., Pehk T., Leppma E.*, J. Organometal. Chem., **28**, 293 (1971).
72. *Aylett B. J.*, Advan. Inorgan. Chem. Radiochem., **11**, 249 (1968).
73. *Hall C.*, Quart. Rev., **25**, 87 (1971).
74. *Cox R. H., et al.*, J. Mag. Res., **4**, 274 (1971).
75. *Genser E. E.*, J. Chem. Phys., **54**, 4612 (1971).
76. *Haynes D. H., Pressman B. C., Kowalsky A.*, Biochem., **10**, 852 (1971).
77. *Harrison P. G., Ulrich S. E., Zuckerman J. J.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5398 (1971).
78. *Casey A. F.*, PMR Spectroscopy in Medicinal and Biological Chemistry, Academic Press, New York, 1972.
79. *Burgen A. S. V., Metcalf J. C.*, J. Pharm. Pharmacol., **22**, 153 (1970).
80. *Rowe J. J. M., Hinton J., Rowe K. L.*, Chem. Rev., **70**, 1 (1970).
81. *Baker J. M.*, Solid State Biophys., **41** (1969).
82. Magnetic Resonance in Biological Systems (Proceedings of the Second International Conference, Werner-Gren Center, Stockholm, June 1966), A. Ehrenberg B. G. Malmström, Vänngard T., Eds., Pergamon Press, New York, 1967.
83. *Thomas W. A.*, Ann. Rept. NMR Spectros., **3**, 91 (1970).
84. *Booth H.*, Progr. NMR Spectros., **5**, 149 (1969).
85. *Lynden-Bell R. M.*, Progr. NMR Spectros., **2**, 163 (1967).
86. *Johnson C. S.*, Advan. Magn. Reson., **1**, 33 (1965).
87. *Johnson L. F.*, Anal. Chem., **43**, 28A (1971).
88. *Hall G. E.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **1**, 227 (1968).
89. *Ernst R. R.*, Advan. Magn. Reson, **2**, 1 (1966).
90. *Ernst R. R.*, Advan. Magn. Reson., **2**, 108 (1966).
91. *Freedman M. H., Cohen J. S., Chiaken I. M.*, Biochem. Biophys. Res. Comm., **42**, 1148 (1971).
92. *Vold R. L., Chan S. O.*, J. Magn. Reson., **4**, 208 (1971).
93. *Ernst R. R.*, J. Magn. Reson., **4**, 280 (1971).
94. *Ernst R. R.*, J. Magn. Reson., **3**, 10 (1970).
95. *Kaiser R.*, J. Magn. Res., **3**, 28 (1970).
96. *Farrar T. C., Becker E. D.*, Pulsed and Fourier Transform NMR, Academic Press, New York, 1971.
97. *Gillies D. G., Shaw D.*, Ann. Rept. NMR Spectros., **5a**, 557 (1972).
98. *Hoffman R. A., Forsen S.*, Progr. NMR Spectros., **1**, 15 (1966).
99. *Kowalewski V. J.*, Progr. NMR Spectros., **5**, 1 (1969).
100. *Dwek R. A., Richards R. E., Taylor D.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **2**, 293 (1969).
101. *McFarlane W.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **1**, 135 (1968).
102. *Baker J. M.*, Solid State Biophys., **41** (1969).

103. *Hausser K. H., Stehlik D.*, Advan. Magn. Reson., **3**, 79 (1968).
104. *Noggle J. H., Schirmer R. E.*, The Nuclear Overhauser Effect: Chemical Applications, Academic Press, New York, 1971.
105. *Schirmer R. E., Noggle J. H., Davis J. P., Hart P. A.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3266 (1970).
106. *Thomas W. A.*, Ann. Rept. NMR Spectros., **3**, 137 (1970).
107. *Schirmer R. E., Noggle J. H.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2947 (1972).
108. *Fisher H., Bargon J.*, Accts. Chem. Res., **2**, 110 (1969).
109. *Ault A.*, J. Chem. Educ., **47**, 812 (1970).
110. *Van Gorkom M., Hall G. E.*, Quart. Rev., **22**, 14 (1968).
111. *Mislow K., Raban M.*, Topics in Stereochem., **1**, 1 (1967).
112. *Corio P. L.*, Chem. Rev., **60**, 363 (1960).
113. *Wiberg K. B., Nist B. J.*, Interpretation of NMR Spectra, Benjamin, New York, 1962.
114. *Diehl P., Harris R. K., Jones R. G.*, Progr. NMR Spectros., **3**, 1 (1967).
115. *Castellano S., Waugh J. S.*, J. Chem. Phys., **34**, 295 (1961); **35**, 1900 (1961).
116. Computer Programs for Chemistry, Vol. 1, D. F. Detar, Ed., W. A. Benjamin, New York, 1968.
117. *Dillard C. R., et al.*, J. Chem. Educ., **48**, 607 (1971).
118. *Bishop E. O.*, Ann. Rev. NMR Spectros., **1**, 91 (1968).
119. *Swallen J. D.*, Progr. NMR Spectros., **1**, 205 (1966).
120. *Gabrish E., Jr.*, J. Chem. Educ., **45**, 311, 402, 480 (1968).
121. *De Boer E., van Willigen H.*, Progr. NMR Spectros., **2**, 111 (1967).
122. *Eaton D. R., Phillips W. D.*, Advan. Magn. Reson., **1**, 103 (1965).
123. Deuterated solvents ^{13}C- and ^{15}N-labeled compounds, pmr standarts shift reagents, Merck Chemical Division, Merck and Co., Inc., Teterboro, N. J.
124. *Horrocks W. de W., Jr., Sipe J. P.*, III, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6800 (1971).
125. *Horrocks W., Jr., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 5258 (1971).
126. *Wenkert E., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 6271 (1971).
127. *Maskasky J. E., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2132 (1972).
128. *Saupe A.*, in «Magnetic Resonance», C. K. Coogan, N. S. Ham, S. N. Stuart, J. R. Pilbrow, G. V. H. Wilson, Eds., Plenum Press, New York, 1970, p. 339.
129. *Diehl P., Khetrapal C. L.*, in «NMR. Basic Principles and Progress», Vol. 1, P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds., Springer-Verlag, New York, 1969, p. 1.
130. *Saupe A.*, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **7**, 107 (1968).
131. *Lockhurst G. R.*, Quart. Rev., **22**, 179 (1968).
132. *Buckingham A. O., McLauchlan K. A.*, Progr. NMR Spectros., **2**, 63 (1967).
133. *Meiboom S., Snyder L. C.*, Accts. Chem. Res., **4**, 81 (1971).
134. NMR Tables, 5th ed., Varian Associates, 1965.
135. *Fuller G. H., Cohen V. W.*, Nuclear Spins and Moments, in «Nuclear Data Tables», Section A, Vol. 5, 1969, p. 433.

IX. СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

IX. А. ВВЕДЕНИЕ

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) служит для изучения окружения неспаренных электронов в парамагнитных веществах. Его наиболее распространенное применение связано с изучением органических свободных радикалов, однако этим методом исследуются также комплексные ионы парамагнитных металлов и фотовозбужденные или устойчивые триплетные состояния. Библиография современной литературы по этим вопросам помещена в конце раздела.

В основе метода ЭПР лежат принципы, подобные тем, на которых основан метод ЯМР. Свободный электрон обладает спиновым квантовым числом $^1/_2$; следовательно, в магнитном поле для него возможны два состояния с различными энергиями. Разность этих энергий определяется соотношением

$$E = h\nu = g\beta_e H_0,$$

где β_e — магнетон Бора, H_0 — напряженность внешнего магнитного поля, g — фактор спектроскопического расщепления, представляющий собой отношение магнитного момента электрона к его угловому моменту; для

несвязанного (свободного) электрона g-фактор равен 2,002319. Для большинства свободных радикалов g-фактор лишь слегка отличается от этого значения. Приведенное выше соотношение показывает, что частота, при которой происходит резонанс, определяется напряженностью магнитного поля (обычно от 3000 до 3400 Гс, что соответствует резонансной частоте от 9000 до 9500 МГц) и величиной g-фактора (магнетон Бора представляет собой постоянную, равную $9{,}2732 \times \times 1^{-21}$ эрг/Гс). Далее легко понять, что площадь под кривой резонансного поглощения должна быть пропорциональна числу неспаренных электронов в образце. На практике провести вычисление абсолютного содержания свободных радикалов в образце очень трудно и вместо этого выполняется сравнение исследуемого образца со стандартом, содержащим известное число радикалов; отношение площадей под соответствующими резонансными кривыми позволяет определить концентрацию свободных радикалов в исследуемом образце. Общепринятым стандартом для таких измерений является дифенилпикрилгидразил $(C_6H_5)_2N - N - C_6H_2(NO_2)_3$, который на 100% состоит из радикалов ($1{,}53 \cdot 10^{21}$ неспаренных электронов на 1 г вещества).

Электронный g-фактор аналогичен постоянной магнитного экранирования ядра в ЯМР. Другими словами, неспаренные электроны имеют различные значения g-фактора в зависимости от их химического окружения. В жидкостях можно наблюдать лишь одно значение g-фактора вследствие его усреднения, происходящего при быстром вращении молекул, однако в твердой фазе в направлении различных осей возможно наблюдение различных значений g-фактора. Как и при изучении ЯМР, удается получить ценные сведения о величине g-факторов путем применения жидких кристаллов в качестве растворителей. Эта методика обсуждается в работах [20, 21]. Все органические радикалы в растворах обладают значениями g-фактора, близкими к его значению для несвязанного электрона. Для иллюстрации в табл. 176 приведены значения g-фактора некоторых органических радикалов, заимствованные из литературы, которая указана в разд. IX. Г.

Таблица 176

Значения g-факторов для некоторых органических радикалов

Радикал	Значение g-фактора
Метил	2,00255
Этил	2,00260
Изопропил	2,003
трет-Бутил	2,003
Винил	2,00220
Аллил	2,00254
1,4-Бензосемихинон	2,00468
Катион антрацена	2,00249
Катион трифенилфосфина	2,00554
Анион нафталина	2,00263
Анион антрацена	2,00266
Анион бензола	2,00276

IX.Б. СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Между электроном и любым ядром (обладающим магнитным моментом), с которым этот электрон связан полностью или частично, может наблюдаться спин-спиновое взаимодействие. Такое взаимодействие,

Таблица 177

Константы сверхтонкого взаимодействия

Радикал	Константы СТВ, Гс [а]	Литература
$H^{\bullet}$	508	22
$Li^{\bullet}$	81	22
$Na^{\bullet}$	632	22
$K^{\bullet}$	165	22
$Cs^{\bullet}$	3280	22
$^{14}NO^{\bullet}$	(^{14}N) 14,3	22
$^{\bullet}C^{14}N$	(^{14}N) 174	22
$CH_3^{\bullet}$	(^{1}H) 22,8; (^{13}C) 41	22, 23
$CH_3CH_2^{\bullet}$	α 22,3; β 26,8	23
$CH_3CH_2CH_2^{\bullet}$	α 22,1; β 30,3; γ 0,3	23
$CH_3\dot{C}HCH_3$	α 21,2; β 24,7	24
$(CH_3)_3C^{\bullet}$	22,7	24
$PhCH_2^{\bullet}$	α 16,3; *о* 5,2; *м* 1,8; *п* 6,2	24
$CH_2{=}CH{-}CH_2CH_2^{\bullet}$	α 22,2; β 28,5; γ 0,6; δ 0,35 [б]	23
H_α, H_β, H_γ (аллил)	α 14,81; β 13,90; γ 4,06	24
$CH_2{=}CH^{\bullet}$	α 16; *цис*-β 68 [в]; *транс*-β 34 [в]	22
$H{-}C{\equiv}C^{\bullet}$	16,1	22
Циклопропил-радикал	α 6,5; β 23,4	22
Циклобутил-радикал	α 21,3; β 36,8; γ 1,1	24
(циклопентадиенил)	6,0	24
(циклогексадиенил, H H, 1, 3)	CH_2 47,7; 2H 8,99; 3H 2,65; 4H 13,0	22
(циклогептатриенил)	3,9	
(бензол) ·+	2,89	25
(бензол) ·−	(^{1}H) 3,75; (^{13}C) 2,8	22
(нафталин) ·+	α 4,90; β 1,83	25
(нафталин) ·−	α 4,95; β 1,87	25

Продолжение

Радикал		Константы СТВ, Гс [a]	Литература
N N	$\dot{+}$	(^{1}H) 3,26; (^{14}N) 7,6	25
	$\dot{-}$	(^{1}H) 2,6; (^{14}N) 7,1	
	$\dot{-}$	3,23	
—CH_3	$\dot{-}$	(CH_3) 0,79; *о* 5,12; *м* 4,45; *п* 0,59	25
—NO_2	$\dot{-}$	(^{14}N) 9,70; *о* 3,36; *м* 1,07; *п* 4,03	25

[a] Константы сверхтонкого взаимодействия относятся к взаимодействию с ядром водорода, если специально не указаны другие ядра.

[б] Имеется в виду взаимодействие только с одним δ-Н.

[в] Имеются в виду *цис*- и *транс*-положения по отношению к β-Н.

подобно тому как это происходит в ЯМР, приводит к расщеплению резонансной линии (называемому сверхтонким расщеплением), причем оно подчиняется тем же правилам, которые описывают спектры первого порядка в ЯМР. Число пиков, возникающих при сверхтонком расщеплении, равно $2nI + 1$, где n — число эквивалентных ядер со спином I, а относительные интенсивности пиков определяются коэффициентами биномиального разложения; расстояние между пиками равно константе сверхтонкого взаимодействия a. Подробнее об этом см. правила, описывающие расщепление в спектрах ЯМР первого порядка (разд. VIII.К.10, б).

Константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) в спектрах ЭПР прямо пропорциональны вероятностям обнаружения неспаренного электрона вблизи соответствующих ядер; другими словами, эти константы являются мерой спиновой плотности у различных ядер (табл. 177). Известно, что константа сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром в атоме водорода равна 508 Гс; это позволяет получать на основании экспериментальных данных о константах СТВ неспаренного электрона с ядрами атомов водорода (a_H) в исследуемых молекулах сведения о спиновой плотности ρ_H у соответствующих атомов, пользуясь простым соотношением

$$\rho_H = \frac{a_H}{508}.$$

Подобно этому, данные о константах a_H для сопряженных π-систем используются для приближенного определения спиновой плотности на атомах углерода с помощью соотношения

$$a_H = Q\rho,$$

где Q — постоянная, значение которой лежит в пределах от 22,5 до 30 Гс и обычно принимается равным 24 Гс.

12 Зак. 813

IX.В. МЕТОД СПИНОВОЙ МЕТКИ

Одним из наиболее плодотворных применений ЭПР является «спиновое мечение» сложных биомолекул, таких, например, как ферменты. В методе спиновой метки устойчивую радикальную частицу присоединяют к исследуемой молекуле и наблюдают за тем, что происходит при этом в спектре ЭПР. Изменения физического или химического окружения спиновой метки могут давать сведения об изменениях конформации или структуры исследуемой биомолекулы. В качестве спиновой метки удобно использовать производные 2,6-тетраметилпиперидин-1-оксильного радикала.

IX.Г. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *)

1. *Alger R. S.*, Electron Paramagnetic Resonance, Techniques and Applications, Wiley-Interscience, New York, 1968.
2. *Poole C. P.*, Electron Spin Resonance, A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, Wiley-Interscience, New York, 1967.
3. *Assenheim H. M.*, Introduction to Electron Spin Resonance, Plenum Press, New York, 1967.
4. *Ayscough P.*, Electron Spin Resonance in Chemistry, Methuen and Co., London, 1967.
5. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.*, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
6. *Bersohn M., Baird J. C.*, An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, Benjamin, New York, 1966.
7. Paramagnetic Resonance, Proceedings of the First International Conference, Jerusalem, 1962, Vols. I and II, W. Low, Ed., Academic Press, New York, 1963.
8. *Kevan L.*, in «Methods in Free Radical Chemistry», Vol. I, E. S. Huyser, Ed., Marcel Dekker, New York, 1969.
9. *Geske D. H.*, Progr. Phys. Org. Chem., **4**, 123 (1967).
10. *Schneider F., Möbius K., Plato M.*, The Use of Electron Paramagnetic Resonance in Organic Chemistry, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **4**, 856 (1965).
11. *Thompson C.*, Electron-Spin Resonance Studies of the Triplet State, Quart. Rev., **22**, 45 (1968).
12. Radical Ions, Kaiser E. T., Kevan L., Eds., Interscience, New York, 1968.
13. *Bowers K. W.*, Electron Spin Resonance of Radical Ions, Advances in Magnetic Resonance, **1**, 317 (1965).
14. *Carrington A.*, Electron-Spin Resonance Spectra of Aromatic Radicals and Radical Ions, Quart. Rev., **17**, 67 (1963).
15. *Ingram D. J. E.*, Biological and Biochemical Applications of Electron Spin Resonance, Plenum Press, New York, 1969.
16. Magnetic Resonance in Biological Systems, Ehrenberg A., Malmstron B. G., Vänngård T., Eds., Proceedings, Pergamon Press, New York, 1967.
17. Symposium on ESR of Metal Chelates, Cleveland, 1968, T. F. Yen, Ed., Plenum Press, New York, 1969.
18**. *Эткинс П., Саймонс М.*, Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, «Мир», М., 1970.
19. *Hudson A., Lockhurst G. R.*, The Electron Resonance Line Shape of Radicals in Solutions, Chem. Rev., **69**, 191 (1969).
20. *Lockhurst G. R.*, RIC Rev., **3**, 63 (1970).
21. *Morton J. R.*, Chem. Rev., **64**, 453 (1964).
22. *Kosower E. M.*, Physical Organic Chemistry, Wiley, New York, 1968, p. 418.
23. *Kochi J. K., Krusic P. J.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3940 (1969).
24. *Krusic P. J., Kochi J. K.*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7155, 7157 (1968).
25. *Pasto D. J., Johnson C. R.*, Organic Structure Determination, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969, p. 221.

---

*) На русском языке имеются также книги: *Альтшулер С. А., Козырев Б. М.*, Электронный парамагнитный резонанс, М., Физматгиз, 1961; *Пейк Дж.*, Парамагнитный резонанс, М., ИЛ, 1963; *Инграм Д.*, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, М., ИЛ, 1961; *Драго Р.*, Физические методы в неорганической химии, «Мир», М., 1967. См. также разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

** См. также: *Куска Х., Роджерс М.*, ЭПР комплексных ионов металлов первого переходного периода, «Мир», М., 1970. — *Прим. перев.*

X. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

Ядра со спиновым квантовым числом 1 или более (^{2}H, ^{14}N, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{59}Co, ^{79}Br, ^{81}Br и другие) обладают не только магнитным моментом, но также и электрическим квадрупольным моментом (данные о квадрупольных моментах ядер приведены в табл. 175 разд. VIII.Л), который можно представить себе как два равных по величине и противоположно направленных (антипараллельных) электрических диполя. Наличие у ядра электрического квадрупольного момента обусловлено несферическим распределением ядерного заряда. Если ядро находится в однородном электрическом поле, оба диполя испытывают действие одинаковых по величине, но противоположно направленных моментов вращения, и никакого эффекта не наблюдается. Примером этого случая является ядро хлора в хлорид-ионе или серы в молекуле $^{33}SF_6$, где не наблюдается сигнал ЯКР, несмотря на то что оба ядра обладают квадрупольным моментом. Если же ядро с квадрупольным моментом находится в неоднородном электрическом поле, как это, например, имеет место в молекулах HCl или H_2S, то на каждый из двух антипараллельных диполей действуют различные силы, и такое ядро может принимать в электрическом поле $2I+1$ различных дозволенных ориентаций. Энергетические различия между этими ориентациями проявляются в спектре резонансного поглощения радиочастотного излучения в диапазоне 2—350 МГц. Разности энергий этих ориентаций определяются распределением заряда (электронов) в молекуле, и поэтому резонансные частоты переходов в спектрах ЯКР зависят от структуры и конформации молекулы и в этом отношении аналогичны химическим сдвигам в спектрах ЯМР.

Резонансные частоты в спектрах ЯКР обычно выражают через константу квадрупольного взаимодействия e^2qQ/h (где $-e$ — заряд электрона, eq — градиент напряженности электрического поля у ядра, Q — квадрупольный момент ядра, h — постоянная Планка). Константа квадрупольного взаимодействия определяется выражением для энергии взаимодействия между квадрупольным моментом ядра и градиентом поля у ядра и, таким образом, служит индивидуальной характеристикой данного ядра в конкретном окружении. Следует, однако, отметить, что для одного ядра в спектре ЯКР могут наблюдаться несколько резонансных частот, так как расстояния между энергетическими уровнями, соответствующими различным дозволенным ориентациям, бывают неодинаковыми. Эти частоты пропорциональны константе квадрупольного взаимодействия. Например, ядро ^{35}Cl имеет спин $^3/_2$ и, следовательно, $(2\cdot{}^3/_2+1)=4$ энергетических уровня. В молекуле с аксиальной симметрией эти уровни группируются в два набора дважды вырожденных уровней и, следовательно, возможно наблюдение только одной резонансной частоты $\nu = e^2qQ/2h$. В отличие от этого ядро ^{127}I (со спином $^5/_2$) в молекуле HI дает два резонансных перехода с частотами $\nu_1 = 3e^2qQ/20h$ и $\nu_2 = 3e^2qQ/10h$. При отсутствии аксиальной симметрии вырождение снимается, и в этих случаях для ядра ^{35}Cl могут наблюдаться три резонансные частоты.

Наблюдение спектров ЯКР возможно только в твердой фазе, и, следовательно, жидкие образцы необходимо замораживать. Поскольку резонансные частоты зависят от температуры, имеет смысл проводить измерения при стандартных температурах, и в большинстве случаев спектры ЯКР снимают при температуре жидкого азота (77 К).

В кристаллическом образце различным положениям ядер в кристаллической решетке соответствуют различные резонансные частоты, что позволяет получать информацию о структуре кристалла.

На рис. 48 приведена диаграмма типичных резонансных частот ЯКР для различных ядер [1].

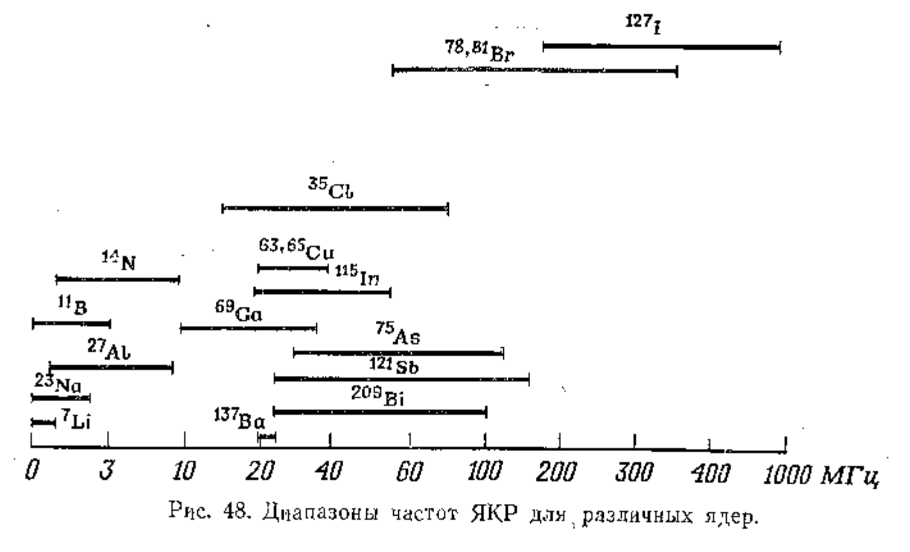


Рис. 48. Диапазоны частот ЯКР для различных ядер.

Дальнейшие сведения по теории и применениям спектроскопии ЯКР можно почерпнуть из работ [1—5].

X.А. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ *)

1. *Schultz H. D.*, Applications of Nuclear Quadrupole Resonance Spectrometry to Analytical Chemistry, Appl. Spectros., 25, 293 (1971).
2. *Smith J. A. S.*, J. Chem. Educ., 48, 39, A77, A147, A243 (1971).
3. *Lucken E. A. C.*, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press, New York, 1969.
4. *Dos T. P., Hahn E. L.*, Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1958.
5. *Бирюков И. П., Воронков М. Г., Сафин Н. А.*, Таблицы частот ядерного квадрупольного резонанса, «Химия», Л., 1968.

XI. БИБЛИОГРАФИЯ СПРАВОЧНЫХ ИЗДАНИЙ ПО СПЕКТРОСКОПИИ

Указанные ниже источники позволяют найти подробные спектральные данные или указатели для поиска таких данных по конкретным соединениям или структурным типам соединений.

XI.А. ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ

1. Catalog of Infrared Spectral Data, American Petroleum Institute Research Project 44 (APIRP 44) and Manufacturing Chemists Association Research Project, Chemical and Petroleum Research Laboratories, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa. (до 30 июня 1960 г.); Chemical Thermodynamics Properties Center, Texas A. and M., College Station, Texas (с 1 июля 1960 г.).

* См. также разд. XI этой главы. — *Прим. перев.*

Обширный каталог полных ИК-спектров, в основном углеводородов и их простых производных.

2. Catalog of Infrared Spectrograms, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Pa. 19104.

Каталог спектральных данных в ИК-, ближней ИК- и дальней ИК-областях, полученных на приборах с призмами либо дифракционными решетками; включает отдельное собрание спектров промышленно синтезируемых соединений. Содержит свыше 120 000 спектров, собранных по октябрь 1969 г.; новые данные систематически включаются в дополнения.

3. The Coblentz Society Spectra.

Высококачественные спектры нескольких тысяч чистых соединений. Этот каталог также выпускает фирма «Sadtler»; см. [2].

4. An index of Published Infrared Spectra, M. B. Thomas, Ed., Vols. 1. and 2, British Information Service, New York, 1960.

Указатель ИК-спектров, опубликованных по 1957 г.

5. Documentation of Molecular Spectroscopy (DMS) Butterworth's Scientific Publications, London and Verlag-Chemie GMBH, Weinheim/Bergstrasse, BRD.

Спектры на перфокартах (сортируемых на спицах); имеется отдельный набор карт с рефератами статей, относящихся к ИК-спектроскопии. Соединения закодированы по основным особенностям скелетной структуры, функциональным группам и числу атомов углерода. Имеется также аналогичное японское издание: IRDC Cards, Infrared Data Committee of Japan (Nankodo Co., Haruki-Cho, Tokyo).

6. Infrared Band Handbook, H. A. Szymanski, Plenum Press, New York, Vol. 1, 1963, and later supplements; 2nd ed., 2 volumes, 1970.

Справочник по ИК-спектрам.

7. Dobriner K., Katzenellenbogen E., Jones R., Infrared Absorption Spectra of Steroids. An Atlas, Interscience, New York, Vol. 1, 1953; Vol. 2, 1958.

Атлас ИК-спектров поглощения стероидов.

8. *Miller F., Wilkins C.* Anal. Chem., 24, 1253 (1952).

ИК-спектры и характеристические частоты неорганических ионов.

9. Infrared Absorption Spectra: Indexes, H. M. Hershenson, Academic Press, New York.

Сборник указателей литературы по ИК-спектрам поглощения индивидуальных соединений. Издание 1959 г. охватывает данные за 1945—1957 гг., издание 1964 г. — данные за 1958—1962 гг.

10. *Жбанков Р. Г.*, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, «Наука и техника», Минск, 1964.

11. Selected Raman Spectral Data, APIRP 44, Vols. I and II covering 1948—1964. Chemical Thermodynamics Properties Center, Texas A. and M., College Station, Texas.

Справочные данные по спектрам комбинационного рассеяния света.

12. IR Analysis of Polymers, Resins and Additives. An Atlas, D. O. Hummel and F. Scholl, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1969.

Атлас ИК-спектров полимеров, смол и присадок.

13. Infrared Spectra of Selected Chemical Compounds, R. Mecke and F. Langenbucher, Heyden and Son, Ltd., London, 1967.

8-томный справочник, содержащий около 2000 спектров чистых органических и неорганических соединений.

14. IRSCOT-SYSTEM (Infrared Structural Correlation Tables and Data Cards), R. G. J. Miller and H. A. Willis, Heyden and Son, Ltd., London, 1967. (Имеются и более поздние выпуски.)

Система справочных таблиц для поиска конкретных карт, содержащих структурную информацию.

15. The Aldrich Library of Infrared Spectra. C. J. Pouchert, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis. 53233.

Однотомное издание, содержащее более 8000 ИК-спектров чистых соединений; спектры получены главным образом на приборах с дифракционными решетками.

16. *Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г.*, Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, «Химия», Л., 1967.

XI.Б. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

1. Organic Electronic Spectral Data, Vol. I, M. Kamlet, Ed., 1946—1953; Vol. II, H. Ungnade, Ed., 1953—1955; Vol. III, O. Wheeler and L. Kaplan, Eds., 1955—1958; Vol. IV, J. Phillips and F. Nachod, Eds., 1958—1959; Vol. V, L. Phillips and Jones, Eds., 1960—1961; Vol. VI, J. P. Phillips et al., Eds., 1962—1963; Vol. VII; J. P. Phillips et al., Eds., 1964—1965; Interscience, New York.

   Справочник по электронным спектрам органических соединений в УФ- и видимой областях; многотомное издание.

2. Catalog of Ultraviolet Absorption Spectrograms, API 44 and MCA Research Projects, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa.

   Каталог спектров поглощения в УФ-области.

3. Selected Ultraviolet Spectral Data, APIRP 44, Vols. I—II (см. [2]); Vol. III, Texas A. and M.

   Данные по спектрам поглощения в УФ-области за 1945—1964 гг.

4. Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds, K. Hirayama, Plenum Press, New York, 1967.

   Справочник по спектрам поглощения органических соединений в УФ- и видимой областях.

5. Ultraviolet and Visible Absorption Spectra: Indexes, H. Hershenson, Academic Press, New York.

   Указатели литературы по спектрам поглощения в УФ- и видимой областях. Издание 1956 г. охватывает литературу за 1930—1954 гг., издание 1961 г. — литературу за 1955—1959 гг., издание 1966 г. — литературу за 1960—1963 гг.

6. Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, R. Friedel and M. Orchin, Wiley, New York, 1958.

   УФ-спектры ароматических соединений.

7. Sadtler-Standard UV Spectra, Sadtler Research Laboratories, 1969.

   Многотомное издание, содержащее свыше 26 000 спектров в УФ-области.

8. Interpretation of the UV Spectra of Natural Products, A. I. Scott, Pergamon Press, New York, 1964.

   Интерпретация УФ-спектров природных соединений.

9. U. V. Atlas of Organic Compounds, Butterworth, London, and Plenum Press, New York, Vol. 1—4 (1966—1969).

   Атлас УФ-спектров органических соединений; издание продолжается.

10. Spectra of Nucleic Acid Compounds, T. Venkstern and A. Baev, Plenum Press, New York, 1968.

    Спектры соединений нуклеиновых кислот.

11. Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, L. Lang, Ed., Academic Press, New York, and London, and Publishing House of Hungarian Academy of Sciences, Budapest.

    Спектры поглощения в УФ- и видимой областях спектра. Периодическое издание, выпускаемое с 1959 г. (т. 1).

12. *Фихтенгольц В. С., Золотарева Р. В., Львов Ю. А.*, Атлас УФ-спектров поглощения веществ, применяемых в производстве синтетических каучуков, 2-е изд., «Химия», Л., 1969.

13. Atlas of Protein Spectra in the Ultraviolet and Visible Regions, D. M. Kirschenbaum, Ed., IFI/Plenum, New York, 1972.

    Атлас спектров белков в УФ- и видимой областях спектра.

XI.В. СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

1. Nuclear Magnetic Resonance and Electron Spin Resonance Spectra: Index 1958—1963, H. Hershenson, Academic Press, New York, 1965.

   Спектры ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса: указатель литературы за 1958—1963 гг.

2. High Resolution NMR Spectra Catalog, N. S. Bhacca et al., Varian Associates, Palo Alto, Calif. (Vol. 1, 1962; Vol. 2, 1963).

Каталог спектров ЯМР высокого разрешения.

3. Formula Index to NMR Literature Data, M. Howell, A. Kende, and J. Webb, Vols. I and II, Plenum Press, New York, 1965.

Формульный указатель к опубликованным данным по спектрам ЯМР.

4. A Catalogue of the NMR Spectra of Hydrogen in Hydrocarbons and Their Derivatives, Humble Oil and Refining Co., Baytown, Texas.

Каталог спектров протонного магнитного резонанса в углеводородах и их производных.

5. Selected NMR Spectral Data, APIRP 44, Chemical Termodynamics Properties Center, Texas A. and M., College Station Texas (Vols. I—III).

Данные по спектрам ЯМР, полученные в период 1959—1969 гг.

6. NMR Data Tables for Organic Compounds, Vol. I, F. Bovey, Interscience, New York, 1967.

Табличные данные по спектрам ЯМР органических соединений.

7. NMR Spectra and Chemical Structures, W. Brügel, Academic Press, New York, 1967.

Спектры ЯМР и строение молекул.

8. NMR Band Handbook, H. Szymanski and R. Yelin, Plenum Press, New York, 1968.

Справочник по спектрам ЯМР.

9. Sadtler NMR Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Pa. 19 104.

Многотомное справочное издание, содержащее более 8000 спектров ЯМР.

10. Nuclear Magnetic Resonance Abstracts. Preston Technical Abstracts Co., Evanston, Ill. 60 201.

Реферативное издание на перфокартах по всем аспектам ядерного магнитного резонанса, охватывающее литературу начиная с 1964 г.

11. Compilation of Reported ^{19}F NMR Chemical Shifts, 1951 to mid 1967, C. H. Dungan and J. R. Van Wazer, Wiley-Interscience, New York, 1970.

Справочные данные по химическим сдвигам ЯМР-^{19}F; охватывают литературу с 1951 г. по середину 1967 г.

12. NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds, G. R. Eaton and W. N. Lipscomb, Benjamin, New York, 1969.

Исследования методом ЯМР боргидридов и родственных соединений. Книга содержит обширные данные и обсуждение спектров ЯМР-^{11}B.

13. Carbon-13 NMR Spectra, L. F. Johnson and W. C. Jankowski, Wiley-Interscience, New York, 1972.

Спектры ЯМР-^{13}C. Содержит 500 спектров и соответствующие указатели.

XI.Г. СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

1. Atlas of Electron Spin Resonance Spectra, B. Bielski and J. Gebicki, Academic Press, New York, 1967.

Атлас спектров ЭПР (продолжающееся издание).

2. См. [1] в разд. XI. В.
3. *Лебедев Я. С.*, Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса, «Наука», М., 1962; вып. 2, 1964.

Теоретически вычисленные многокомпонентные симметричные спектры.

XI.Д. МАСС-СПЕКТРЫ

1. Selected Mass Spectral Data, APIRP 44.

Справочники по масс-спектрам. Тома 1—6 одного комплекта охватывают данные за 1947—1969 гг.; тома 1—7 другого комплекта охватывают данные за 1943—1967 гг.

2. Index of Mass Spectral Data, L. E. Kuentzel, Ed., Wyandotte-ASTM Punched Card Project, ASTM, Philadelphia, 1963 (ASTM Special Publication № 356); AMD II-Index of Mass Spectral Data, ASTM, 1969.

Указатели данных по масс-спектрам (на перфокартах).

3. Compilation of Mass Spectral Data, A. Cornu and R. Massot, Heyden and Sons, London, 1966 and supplements.

Сборник данных по масс-спектрам, с дополнениями.

4. Mass Spectrometry Bulletin, Mass Spectrometry Data Center, AWRE, Aldermaston, Berkshire, England.

Ежемесячный бюллетень по всем аспектам масс-спектрометрии с постоянно пополняемым перечнем накопляемых спектров.

5. Atlas of Mass Spectral Data, E. Stenhagen, S. Abrahamsson and F. McLafferty, Interscience, New York, 1969 (3 volumes).

Атлас масс-спектральных данных (низкого разрешения) более 6000 соединений.

XI.Е. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ (СМ. ТАКЖЕ [16] В РАЗД. XI.А.)

1. *Allen F., Rogers D.*, J. Chem. Soc. (D), **1966**, 838; **1968**, 308; **1969**, 452.

Справочный указатель органических соединений, абсолютные конфигурации которых определены рентгеноструктурными методами. Части 1—3.

2. Crystal Structure, R. W. Wyckoff, Wiley-Interscience, New York.

Структуры кристаллов. Справочник. Первое издание в 4 томах (1948, 1951, 1953, 1957 гг.) с приложениями (1951, 1959, 1960 гг.); второе издание в 6 томах (1963—1967 гг.).

3. Index to Crystallographic Data Compilations, ASTM.

Указатель кристаллографических данных по органическим и неорганическим веществам, содержащихся в справочнике: «Powder Diffraction Data File (PD-1)», ASTM, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, Pa. 19 103.

4. Crystal Data, J. D. H. Donnay, General Editor, Polycrystal Book Service, Box 11 567, Pittsburgh, Pa. 15 238.

Монография (№ 5, 1963 г.) Американской кристаллографической ассоциации; содержит данные по органическим, неорганическим и белковым веществам.

5. Molecular Structures and Dimensions. Vol. 1 (Bibliography 1935—1969, Solid State Classes 1—59) and Vol. 2 (Bibliography 1935—1969, Solid State Classes 60—86), O. Kennard and D. G. Watson, Eds., N. V. A. Oosthoek's Uitgevers Mij., Utrecht, Netherlands.

Структура и размеры молекул. Один из наиболее полных структурных справочников.

6. Structure Reports, N. V. A. Oosthoek's Uitgevers Mij., Utrecht, Netherlands.

Периодическое издание (в 1969 г. вышел т. 26), в котором дается критическая оценка точности рентгеноструктурных определений, перечень атомных координат и большое число рисунков.

7. International Tables for X-Ray Crystallography, Kynock Press, Birmingham, England.

Международные таблицы по рентгеноструктурным данным и кристаллографии.

XI.Ж. МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ

1. Mössbauer Effect Data Index, Vol. 1, A. H. Muir, Jr., K. J. Ando, and H. M. Coogan, Eds., Interscience, New York, 1966; Vol. 2, J. G. Stevens and V. E. Stevens, Eds., IFI/Plenum, New York, 1970.

Указатель литературы по мессбауэровским спектрам; т. 1 охватывает литературу за 1958—1965 гг.; т. 2 охватывает литературу до 1969 г. Включает сводку ядерных и мессбауэровских свойств каждого изотопа и подробную библиографию.

2. *Devoe J. R., Spijkerman J. J.*, Anal. Chem., 38, 382R—393R (1966); **40**, 472R—489R (1968); **42**, 366R—388R (1970).

Мессбауэровская спектроскопия. Периодическое издание, выпускаемое раз в два года.

3. The Mössbauer Effect, Bibliographical Series № 16, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965.

Аннотированный указатель литературы за 1958—1964 гг.

4. Index of Publications in Mössbauer Spectroscopy of Biological Materials, L. May, Department of Chemistry, Catholic University of America, Washington, D. C. 20017.

Указатель литературы по мессбауэровским спектрам биологических веществ; выходит каждые полгода на картах.

XI.3. РАЗНОЕ

1. Atlas of Steroid Spectra, W. Neudert and H. Repke, Eds., Springer-Verlag, New York, 1965.

Атлас ИК-, УФ-, ЯМР-спектров и других физических данных стероидов.

2. Documentation of Molecular Spectroscopy, Butterworth Publishers, London.

Документация по молекулярной спектроскопии. Периодически публикуемые перечни литературы, авторские указатели, общие указатели, рефераты на картах; охватывает литературу с 1963 г.

3. National Standard Reference Data Series — National Bureau of Standards (NSRDS-NBS), U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. 20402.

Издание Национального бюро стандартов США, представляющее собой подробные выпуски реферативного характера по всем аспектам физической химии, включая термодинамику, спектроскопию, кинетику и пр.

4. ASTM indexes of ir, mass spectra, and others, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa. 19103.

Указатели по ИК-, масс- и другим спектрам Американского общества испытаний и материалов (ASTM).

5. Spectral Data of Natural Products, Vols. 1, 2, K. Yamaguchi, American Elsevier, New York, 1970.

Спектральные данные по природным соединениям.

6. Spectral Data and Physical Constants of Alkaloids, J. Holubek and O. Strouf, Heyden and Son, Ltd., 1967.

Спектральные данные и физические постоянные для алкалоидов. Выпускаются на картах; содержат данные УФ- и ИК-спектров и различные физические постоянные.

7. A Handbook of Alkaloids and Alkaloid-Containing Plants, R. F. Raffauf, Wiley-Interscience, New York, 1970.

Справочник по алкалоидам и алкалоидсодержащим растениям.

8. Physical Properties of the Steroid Hormones, L. L. Engel, Ed., Macmillan Co., New York, 1963.

Физические свойства стероидных гормонов. Справочник содержит данные по УФ-спектрам и спектрам флуоресценции и другие физические постоянные.

9. *Бирюков И. П., Воронков М. Г., Сафин И. А.*, Таблицы частот ядерного квадрупольного резонанса, «Химия», Л., 1968.

10. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds, Chemical Society, London.

Спектроскопические свойства неорганических и металлоорганических соединений. Периодические сборники, содержащие обзор ежегодной литературы, например т. 4 (1971 г.) охватывает литературу за 1970 г.

11. Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, CRC Press, Cleveland, 1972.

Атлас спектральных данных и физических постоянных органических соединений. Содержит около 1500 страниц критически проанализированных данных для 10 000 соединений, включая их регистрационный номер в информационной системе CAS (Chemical Abstracts Service), плотность, показатель преломления, удельное вращение, обозначение по линейной системе Висвессера, температуры плавления и кипения, растворимость, а также данные по ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектрам.

5. ФОТОХИМИЯ

1. ДИАГРАММА ЭЛЕКТРОННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ (ДИАГРАММА ЯБЛОНСКОГО)

Подробное изложение всех аспектов фотохимии содержится в источниках [1—10] общего списка литературы к этой главе. Особый интерес для экспериментаторов может представить новая серия сборников [7, д], посвященных генерации и детектированию возбужденных состояний.

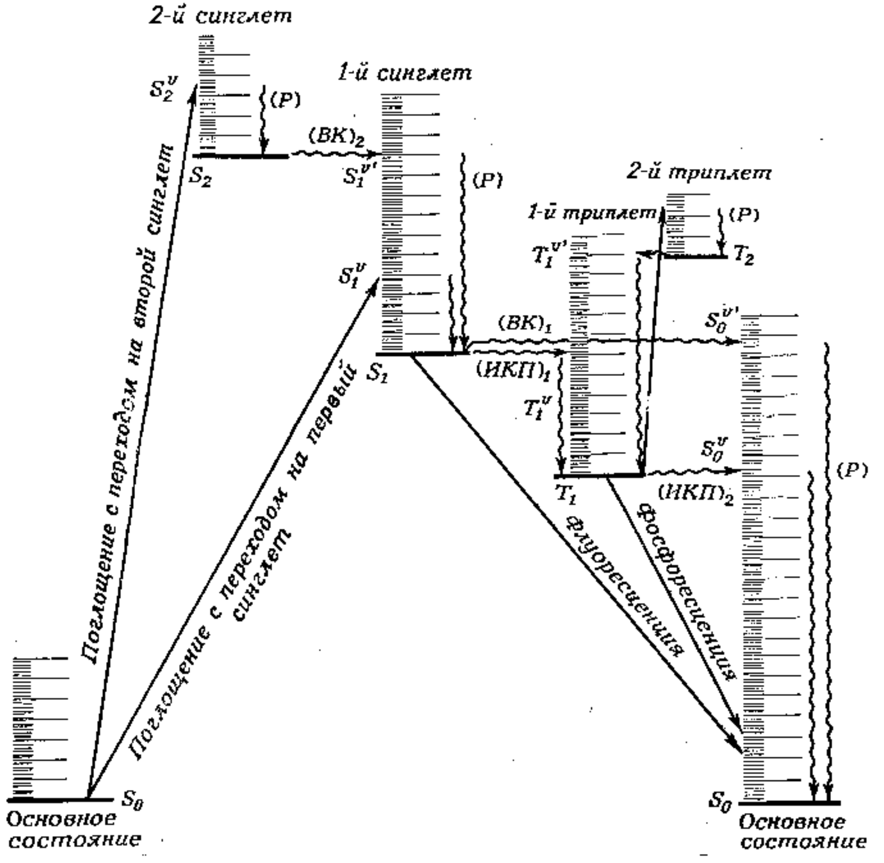


Рис. 49. Возбужденные состояния и фотофизические переходы между энергетическими уровнями типичной многоатомной молекулы с синглетным основным состоянием.

Приведенная выше диаграмма Яблонского (рис. 49) представляет собой схематическое изображение различных энергетических уровней и переходов, происходящих обычно между основным и возбужденными состояниями молекул [2, 4, 8].

На этой диаграмме частые горизонтальные линии изображают колебательные уровни в пределах одного электронного состояния (обозначения S и T соответствуют синглетным и триплетным электронным состояниям). Прямые стрелки указывают поглощение или испускание света; волнистые стрелки — безызлучательные (тепловые) процессы. Объяснение используемых на диаграмме Яблонского сокращенных обозначений дано в табл. 178 (о законах поглощения света и терминологии, используемой для процессов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, см. в разд. V гл. 4).

Таблица 178

Обозначение	Фотофизический процесс	k, с$^{-1}$ [а]
А	*Поглощение* фотона [б]	[в]
Фл	*Флуоресценция*: синглет-синглетное испускание света [б]	10^{6}—10^{9} [г]
Ф	*Фосфоресценция*: триплет-синглетное испускание света [б]	10^{-2}—10^{3} [г]
ИКП	*Интеркомбинационный переход*: безызлучательная инверсия спина (изменение мультиплетности состояния, обычно возбужденного, типа $S \to T$ или $T \to S$) [д]	$< 10^{-1}$—10^{2}
ВК	*Внутренняя конверсия*: безызлучательная (тепловая) релаксация молекулы на более низкий электронный уровень той же мультиплетности (например, $S_2 \to S_1$) [д]	10^{11}
Р	Колебательно-вращательная *релаксация* с возбужденного колебательного уровня, обычно на нулевой колебательный уровень того же состояния [например, $(S_1)_{v_4} \to (S_1)_{v_0}$]	10^{12}—10^{14}

[а] Приближенное значение константы скорости первого порядка для процесса; приведены типичные диапазоны для молекул в конденсированных фазах.

[б] 0—0-полосой поглощения или испускания называют процесс, происходящий между нулевыми (основными) колебательными уровнями соответствующих электронных состояний.

[в] Этот процесс предполагается мгновенным; часто используемой единицей поглощения является «эйнштейн» света, т. е. авогадрово число фотонов.

[г] Величина излучательного времени жизни (τ) возбужденного состояния, из которого происходит испускание, может быть определена как $1/k$; время жизни состояния, соответствующего конкретной полосе поглощения, можно определить из соотношения

$$1/\tau = 2{,}9 \cdot 10^{-9} n^2 \bar{\nu}^2_{\text{макс}} \int\limits_0^{\infty} \varepsilon \, d\bar{\nu},$$

где n — показатель преломления среды, $\bar{\nu}_{\text{макс}}$ (см$^{-1}$) — волновое число в максимуме полосы поглощения, ε — молярный коэффициент экстинкции (интегрирование проводится под полосой поглощения).

[д] ИКП и ВК являются «изоэнергетическими» процессами, т. е. они происходят между уровнями различных электронных состояний, одинаковыми по энергии.

II. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ. СЕНСИБИЛИЗАТОРЫ И ТУШИТЕЛИ

Молекула, находящаяся в возбужденном состоянии, в определенных условиях может передавать свою энергию («донор») другой молекуле («акцептору»), находящейся в основном состоянии (этот процесс описывается уравнением $D^* + A \to D + A^*$); такой перенос энергии происходит достаточно эффективно только в том случае, когда энергетический уровень возбужденного состояния донора расположен выше

уровня возбуждаемого состояния акцептора. Синглет-синглетный перенос энергии происходит по дальнодействующему «резонансному» механизму, тогда как триплет-триплетный перенос обычно представляет собой контролируемый диффузией (см. разд. I.А.7 гл. 3) бимолекулярный процесс, для осуществления которого необходимо, чтобы электронные волновые функции донора и акцептора перекрывались между собой (взаимодействие между A и D на малых расстояниях, механизм которого не включает диполь-дипольной связи). При триплет-триплетном переносе энергии наличие донора-триплета вызывает появление акцептора-триплета и т. д. Возможен также триплет-синглетный перенос энергии [23].

Таблицы, помещенные в этом разделе, дают сведения об энергиях возбужденных триплетных и синглетных состояний различных веществ. В этих таблицах приведены следующие данные:

E_T — энергия возбуждения триплетного состояния (ккал/моль); эта величина почти во всех случаях соответствует максимуму 0—0-полосы фосфоресценции вещества при 77 К в углеводородном стекле (состоящем обычно из смеси метилциклогексана и изопентана в объемном отношении 5 : 1);

τ — время жизни фосфоресценции (с); подробнее о временах жизни триплетного состояния у циклических кетонов см. в [24];

E_S — энергия низшего возбужденного синглетного состояния (ккал/моль);

φ — квантовый выход интеркомбинационного перехода $S \to T$ (для растворов в бензоле).

В последнее время предложен метод измерения энергий триплетных состояний молекул, для которых τ короче, чем 10^{-7} с, и $E_T <$ < 64 ккал/моль; в литературе имеется также описание методики измерений $\varphi_{\text{икп}}$, основанной на наблюдении *цис-транс* изомеризации олефинов (обычно *цис*-пиперилена); см. об этом [8, стр. 341—343].

Данные таблиц этого раздела заимствованы из следующих источников: [2, стр. 283—313; 4, гл. 5; 8, гл. 2 и 3].

II.А. КЕТОНЫ (ТАБЛ. 179)

Таблица 179

Соединение	E_T, ккал/моль	$\tau \cdot 10^3$, с	E_S, ккал/моль	φ
Ацетон	~ 78	~ 1	~ 84	
Пропиофенон	74,6	3,8	80,1	1,00
Ксантон	74,2 (70,9) [а]	20 [а]	77,2 [а]	
Фенилциклопропилкетон [а]	74			
Диизопропилкетон	74			
Ацетофенон	73,6	2,3	78,6	0,99
1,3,5-Триацетилбензол [а]	73,3			
Изобутирофенон	73,1			
4-Метилацетофенон	73			
1,3-Дифенил-2-пропанон [б]	72,2			
4-Хлорацетофенон [а]	72			
4-Метоксиацетофенон [а]	72			
Антрон [а]	71,9	1,5	77,3	
4-Бромацетофенон [а]	71			
3,5-Диметилацетофенон [а]	71			

Продолжение

Соединение	E_T, ккал/моль	$\tau \cdot 10^3$, с	E_S, ккал/моль	φ
2-Ацетилпиридин [a]	71			
3-Ацетилпиридин	71			
Трифенилметилфенилкетон	70,8			
Натриевая соль бензофенон-3-сульфокислоты [a]	70,2			
4-Ацетилпиридин [a]	70			
3-Цианоацетофенон	70			
4,4-Диметоксибензофенон [a]	70			
4,4-Диметилбензофенон [a]	69			
4,4-Дифенилциклогексадиенон	69			
2-Бензоилбензофенон	68,7			
Бензофенон	68,5	4,7 [a]	74,4 [a]	1,00
4,4′-Дихлорбензофенон	68			
4-Трифторметилбензофенон	68			
4-Оксибензофенон	68			
Пировиноградная кислота CH_3COCO_2H	68		80	
4-Ацетилацетофенон	67,6			
4-Аминобензофенон	67			
9-Бензоилфлуорен	66,8			
4-Цианобензофенон	66,4			
Тиоксантон	65,5		~ 76	
4-Аминоацетофенон	65			
Этиловый эфир пировиноградной кислоты	65			
Фенилглиоксалевая кислота $C_6H_5COCO_2H$	63		76	
Фенилглиоксаль	62,5			
Антрахинон	62,4			0,90
α-Нафтофлавон	62,2			
Флавон	62,0			
Этиловый эфир фенилглиоксалевой кислоты	61,9			
Кетон Михлера [4,4′-*бис*-(диметиламино)бензофенон]	61,0		~ 77	1,00
4-Ацетилбифенил [a]	61			
β-Нафтилфенилкетон	59,6			
β-Ацетонафтон	59,3		~ 79	0,84
α-Нафтилфенилкетон	57,5			
Этиловый эфир нафтилглиоксалевой кислоты	57			
α-Ацетонафтон	56,4			
5,12-Нафтаценхинон	55,8			
Биацетил	54,9	1	65	
Ацетилпропионил $CH_3COCOC_2H_5$	54,7			
Бензил	53,7	2	65	0,92
Флуоренон	53,3			0,93
Камфорхинон	50	3	57	
Фенантренхинон	49		55	
3-Ацетилпирен	46			
Тиобензофенон	40			

Примечания см. в табл. 185.

II.Б. АЛЬДЕГИДЫ (ТАБЛ. 180)

Таблица 180

Соединение	E_T, ккал/моль	τ·10³, с	E_S, ккал/моль
Бензальдегид [a]	71,3	1,5	76,5
2-Оксибензальдегид [a]	71		
4-Хлорбензальдегид [a]	70,8		
3-Иодбензальдегид [a]	70,8	0,65	75,1
2-Хлорбензальдегид [a]	69,6		
Акролеин	~69		
2-Нафтальдегид	59,5		
1-Нафтальдегид	56,3		
Глиоксаль	56		63
9-Антральдегид [a]	40		

Примечания см. в табл. 185.

II.В. КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ (ТАБЛ. 181)

Таблица 181

Соединение [a]	E_T, ккал/моль	E_S, ккал/моль
Уксусная кислота		135
Метиловый эфир уксусной кислоты		135
Ацетамид		140
Фенол	82	
Бензамид	79	90
Бензойная кислота	78	140
Бензонитрил	77	
Натриевая соль трифенилен-2-сульфокислоты	65	
2-Нафтойная кислота	60	
Динатриевая соль нафталин-2,6-дисульфокислоты	60,0	
1-Нафтойная кислота	58	

Примечания см. в табл. 185.

II.Г. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ (ТАБЛ. 182)

Таблица 182

Соединение	E_T, ккал/моль	τ·10³, с	E_S, ккал/моль	φ
Бензол	85	7 000		0,24
Бензол-D_6		26 000		
Пиридин	82		100	
Анилин [a]	77			
Карбазол [a]	70,3	7 600	84,4	0,36
Дифениленоксид	70,1			
Гексахлорбензол	70			
Дибензотиофен	69,7			
Тиофен [a]	69			
Флуорен	67,6			0,31

Продолжение

Соединение	E_T, ккал/моль	$\tau\cdot 10^6$, с	E_S, ккал/моль	φ
Трифенилен	66,6	4 900	83,5	0,95
Трифенилен-D_{12}		23 000		
Бифенил-D_{10} [a]	66,0	11 300	96,3	
Бифенил [a]	65,7	3 100	95,6	
Фенантрен [a]	62,0	3 300	83,0	0,76
Фенантрен-D_{10} [a]		16 400		
Хинолин [a]	62,0	1 400	91,3	0,32
Нафталин-D_8	61,2	22 000	90,9	0,38
Нафталин [a]	60,8	2 300	90,8	0,39
1-Метилнафталин [a]	60,0	2 100	90,1	0,48
Нитробензол [a]	60			
Аценафтен	59,3		89,1	
1-Хлорнафталин [a]	59,2	290	89,7	
1-Бромнафталин [a]	59,0	18	89,5	
1-Иоднафталин [a]	58,6	2,0	88,9	
Хризен	56,6		79,4	0,67
Коронен [a]	55			
1,2,5,6-Дибензантрацен [a]	52,2			0,89
1,2,3,4-Дибензантрацен [a]	50,8			
Пирен	48,7	200	77,0	
Пирен-D_{10}		3 200		
Пентафен [a]	48			
1,2-Бензантрацен	47			
11,12-Триметилентетрафен	46			
1,12-Бензперилен	46			
Акридин	45,3			
Феназин	44			
3,4-Бензпирен	42			
Антрацен	42,0	60	75,5	0,75
Антрацен-D_{10}		100		
Азулен [a]	31—39			
Нафтацен	29			

Примечания см. в табл. 185.

II.Д. СОПРЯЖЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ОЛЕФИНЫ (табл. 183)

Таблица 183

Соединение	E_T, ккал/моль	Соединение	E_T, ккал/моль
Фенилацетилен	72	*цис*-Стильбен	57
Дифенилацетилен	62,5	*цис*-1,3-Пентадиен	56,9
Стирол	61,5	1-Метоксибутадиен	56,6
Изопрен	60,1	1,3-Циклогексадиен	53,5
2,4-Гексадиен-1-ол	59,5	1,4-Дифенил-1,3-бутадиен	52
1,3-Бутадиен	59,3	*транс*-4-Нитростильбен	50
транс-1,3-Пентадиен	58,8	*транс*-Стильбен	49
Хлоропрен	58,6	*транс, транс*-1,3,5-Гексатриен	47,5
Циклопентадиен	58,3	1,3,5,7-Октатетраен (полностью *транс*)	39,0
1-Хлорбутадиен	57,4		

Примечания см. в табл. 185.

II.Е. НЕНАСЫЩЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА (ТАБЛ. 184)

Таблица 184

Соединение	E_T, ккал/моль	E_S, ккал/моль	Соединение	E_T, ккал/моль	E_S, ккал/моль
Фенилазид	78	99	N=N	63	84
Анилин	77				
Бензонитрил	77				
$C_6H_5CH{=}NC_6H_5$		82	Нитробензол	60	
Дифениламин [в]	72		O—N=N—O	45	67
Трифениламин [г]	70,1		CH_3ONO		73
			CH_2N_2		67

Примечания см. в табл. 185.

II.Ж. ПРОЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ (ТАБЛ. 185)

Таблица 185

Соединение [а]	E_T, ккал/моль	Соединение [а]	E_T, ккал/моль
Дифенилсульфид	74	Эозин	43
Дифенилселен	72	Кристаллический фиолетовый	39
Акридиновый желтый	58	Кислород (O_2)	23 [д]
Флуоресцеин	51		

Примечания к табл. 179—185.

[а] Данные получены из измерений в эфирно-спиртовой смеси или в другом полярном стекле (растворителе); они лишь незначительно отличаются (не более чем на ±3 ккал/моль) от полученных в углеводородных стеклах или растворителях.

[б] Дибензилкетон. В соответствии с данными современных работ [25, 26] величина E_T для этого соединения вызывает некоторые сомнения.

[в] $\Phi_{ИКП}=0,38$.

[г] $E_S=80,2$ ккал/моль; $\tau=0,7$ с; $\Phi=0,88$.

[д] Указана энергия низшего триплет-синглетного перехода (так как основным состоянием является T).

III. ИСТОЧНИКИ СВЕТА И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ФОТОХИМИИ

Описанное ниже выпускаемое промышленностью оборудование относится главным образом к лабораторному типу; некоторые из фирм (например, поставщики 1 и 8 в разд. V) выпускают также соответствующее технологическое оборудование.

III.А. ТЕРМИНОЛОГИЯ [2]

Иммерсионная лампа: источник света, находящийся в герметической кварцевой или стеклянной оболочке, которая окружена реакционной средой.

Точечный источник света: обычно очень маленькая и интенсивная лампа высокого давления (неиммерсионного типа).

Излучаемая мощность: радиационный выход лампы, измеряемый обычно в ваттах (0,239 кал/с = 1 Вт).

Ртутная лампа низкого давления: работает при давлении паров ртути 10^{-3} мм рт. ст. при комнатной температуре. Испускает излучение главным образом на длинах волн 2536,5 и 1849 Å. Используется для инициирования Hg-фотосенсибилизированных реакций. Наружное охлаждение не обязательно.

Ртутная лампа среднего давления: работает под давлением инертного газа от 1 до нескольких атмосфер; излучает приблизительно в диапазоне 2200—14 000 Å, в основном в области 3100—10 000 Å. Наиболее интенсивные «линии» излучения: 3650, 4358, 5461 и 5780 Å.

Ртутная лампа высокого давления: работает под давлением от 100 до нескольких сот атмосфер; дает почти непрерывное излучение в диапазоне от 2200 до 14 000 Å.

III.Б. СВОЙСТВА ЛАМП (ТАБЛ. 186)

Таблица 186 [а]

Тип лампы [б]	Фирмы-изготовители [в, г] (см. разд. V этой главы)	Мощность, Вт		Примечания
		потребляемая	излучаемая [д]	
1. Лампы низкого давления				
NK6/20	1	7	~ 1	Лампа Ханау
NFUV	2	Переменная; максимально 50		
11 SC-1	3,4		$42 \cdot 10^{-4}$ Вт/см²	(При длине 2,4 см) «Карандашные лампы» длиной 1,2—12 см
11 SC-1L	3,4			Испускает свет при 3600 Å. Лампа «черного света»; длина 12 см
PCQ-024	4		9	Спиральная лампа (для иммерсии или окружения реакционного сосуда)
PCQ-023	4		20	Лампа с плоской сеткой
G15T8	5,6	16,5	3,0	Лампы с подогревным катодом
G30T8	5,6	34,0	7,5	
ST46A22	6	24,0	3,4	Лампы с холодным катодом
ST430A32	6	36,0	7,0	
WL-782L-30	7	20,5	5,2	
2852Q	8	13,5	3,3	
2. Лампы среднего давления [е]				
SH(616A)	8	100	6,3	Полезная продолжительность службы ламп этого типа составляет не менее 1000 ч
S(654A)	8	200	10,5	
L(679A)	8	450	83,7	
A(673A)	8	550	94,9	
LL(189A)	8	1 200	347	
BMS(47A)	8	3 500	874	
MMS(77A)	8	4 500	1 047	
HST(40B)	8	7 500	1 601	
UA-2	5	285	30,6	
UA-3	5	419	38,8	
UA-11	5	1 395	240	
UA-15	5	3 160	810	

Продолжение

Тип лампы [б]	Фирмы-изготовители [в, г] (см. разд. V этой главы)	Мощность, Вт		Примечания
		потребляемая	излучаемая	
3. Лампы высокого давления (иммерсионные)				
AH6	5	1 176	195	
Q81	1	100	~ 10	
Капиллярные лампы	10	500—12 000		Трубки длиной 2,5—30 см с интенсивным излучением
4. Лампы высокого давления (точечные источники)				
537B9	8	1 000	87	Xe—Hg
C-45-61-2	9	150	Xe-дуга	(Osram XBO 150 W/1)
C-46-61-2	9	200	Hg-дуга	(Osram HBO 200 W/2)
C-47-35-2	8,9	200	Xe—Hg	(Hanovia 901-B1)
C-45-35-51	8,9	1 000	Xe	(Hanovia 976-C1)
C-46-78-5	9	1 000	Hg	(Ushio 1005D)
C-47-35-51	8,9	1 000	Xe—Hg	(Hanovia 977-B1)
Лампы PEK [ж]	10			

5. Прочие лампы

В качестве источников для вакуумной (дальней) УФ-области, в диапазоне 2000—1000 Å и более коротких длин волн используются резонансные линии излучения H_2, N_2, He, Ne, Ar, Kr и Xe [возбуждаемого генератором микроволнового (СВЧ) разряда]. Обзорные сведения по этому вопросу см. [2, стр. 705; 7, а, т. 3, стр. 157 (1964)].

[а] Главным образом по данным [2, гл. 7; 8, гл. 4], а также по фирменным каталогам. Перечень ламп не претендует на полноту, но дает представление об их ассортименте.

[б] Все лампы, если это не оговорено особо, относятся к типу иммерсионных ламп на парах ртути. Типы ламп указаны по фирменным наименованиям.

[в] Фирмы-изготовители ламп перечислены в конце главы (см. разд. V).

[г] Если лампы работают не при сетевом напряжении (110, 220 В и т. п.), необходимо включать их через трансформаторы.

[д] Излучаемая мощность в УФ-области (от 200 до 380 нм); для ламп низкого давления выполняется линейное соотношение между спектральной мощностью излучения и потребляемой мощностью на всех испускаемых длинах волн.

[е] В литературе имеется много ссылок на лампы фирмы «Hanovia Lamp Division» и другие лампы «высокого давления»; однако, согласно принятому определению [2], которого мы придерживаемся в данной таблице, они точно соответствуют типу ламп «среднего давления».

[ж] Лампы серии X (Xe) с потребляемой мощностью 35, 75, 150, 300, 1600 и 2500 Вт дают непрерывное излучение в ближней УФ-области, несколько пиков в ИК-области, континуум в ИК-области и излучение в видимой области, по составу напоминающее солнечный свет. Лампы серии PEK (Hg) с потребляемой мощностью 100, 200 и 500 Вт дают излучение в видимой, УФ- и ближней ИК-области примерно одинаковой интенсивности.

III.В. ЛАЗЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

Несмотря на то что с помощью исследованных к настоящему времени лазерных систем можно получить сотни спектральных линий, очень немногие из них обладают достаточной интенсивностью для применения в фотохимии и аналогичных целей. В этом разделе указаны лазерные системы, нашедшие наибольшее применение. Почти невозможно перечислить все типы выпускаемых лазеров и лазерного оборудования; с этой целью мы отсылаем читателя к прекрасному руководству [12]. Приведенные ниже данные (табл. 187) заимствованы из нескольких источников [13—15], и их выбор несколько произволен. В по-

Таблица 187

Свойства лазерных систем, применяемых в фотохимии

Рабочее вещество лазера	λ, мкм	Импульсный (И) или непрерывный (Н) режим	Продолжительность импульса, нс	Светозой поток [а], фотон	
				за импульс	за 1 с
Полупроводниковые лазеры					
GaAs	0,905±0,050	И	$2\cdot10^2$	10^{14}	10^{19}
	0,845±0,050	И	$2\cdot10^3$	10^{13}	10^{17}
InSb	5,2	И	10^2	10^{11}	10^{14}
InAs	3,15	И	2	10^9	10^{12}
Кристаллические лазеры и лазеры на стеклянных матрицах					
Рубин $(Cr^{3+})(Al_2O_3)$	0,6943	И	$5\cdot10^2$	10^{21}	10^{21}
Nd^{3+} — стекло	1,06	И	10^3	10^{21}	10^{21}
Nd^{3+} — YAG [б]	1,06	Н			10^{21}
Газовые лазеры					
N_2	0,3373	И	10	10^{15}	10^{17}
He—Ne	0,63282	Н			10^{17}
	1,1523	Н			10^{17}
	3,3913	Н			10^{17}
Ar	0,4880	Н			10^{19}
Kr	0,4762	Н			10^{17}
	0,5208	Н			10^{17}
	0,5682	Н			10^{17}
	0,6471	Н			10^{19}
CO_2	10,6	Н			10^{22}

[а] Приближенные значения, вычисленные по данным [13—15] и соответствующие средним потокам за импульс.

[б] YAG — иттрий-алюминиевый гранат; используется в качестве матрицы.

следнее время развивается перспективное направление, использующее жидкостные лазеры на органических красителях для генерации перестраиваемого по частоте излучения в ИК- и видимой областях спектра [16]. Однако такие лазеры, как и химические [17], еще недостаточно хорошо разработаны.

В работе [27] описано применение рубинового лазера для генерации излучения с перестраиваемой длиной волны (не менее 3139 Å).

III.Г. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Реактор «Районет» («Rayonet») — автономная охлаждаемая воздухом реакционная камера, на внутренних стенках которой вертикально укреплены лампы; применяются три различных типа ламп (2537, 3000 и 3500 Å). Модели RPR-100 и RPR-208 могут использоваться с устройством, которое вращает реакционный сосуд. Параметры реакторов «Районет» приведены в табл. 188.

Лабораторный самодельный реактор описан в статье [28].

Таблица 188

Параметры реакторов системы «Районет»

Модель реактора	Внутренние размеры, см	Мощность, излучаемая при λ=2537 Å, Вт
RPR-100	Высота 36, диаметр 24	
RPR-204	Высота 58, диаметр 12	60
RPR-208	Высота 58, диаметр 29	120

III.Д. СВЕТОФИЛЬТРЫ

Системы светофильтров используются для выделения нужных (узких или широких) областей излучения источника; такие фильтры называют *полосовыми фильтрами*. В качестве среды, используемой для поглощения нежелательного излучения, обычно применяют: пластинки специально обработанного стекла; тонкие листы из пластмасс, пропитанные химическими соединениями; растворы химических соединений или суспензии (называемые *фильтрами Христиансена*). Общее обсуждение фильтров см. в книгах [2, стр. 728; 11]; светопоглощающие свойства общеупотребительных материалов и растворителей приведены в разд. II, III гл. 4 настоящего справочника.

III.Д.1. Стеклянные фильтры

Промышленность выпускает полные наборы стеклянных фильтров, перекрывающих всю область спектра от УФ- до ближней ИК-области, с указанием спектральных свойств. Эти фильтры особенно удобны для использования с ртутными лампами среднего давления.

III.Д.2. Химические фильтры (растворы)

Для ряда специальных целей, например для защиты материалов, чувствительных к УФ-области спектра, применяются некоторые замещенные бензофеноны, которые эффективно поглощают бóльшую часть излучения с длиной волны менее 350 нм, не подвергаясь при этом значительному разложению.

В табл. 189 приведены данные о растворах, используемых в качестве фильтров; эти данные заимствованы из обзора [2]. Указанные в таблице растворы представляют собой наиболее удобные фильтры для выделения отдельных линий или определенных областей излучения ртутных ламп среднего давления. Эти растворы обычно помещают в кварцевые или пирексовые кюветы (пирекс полностью поглощает все излучение с длиной волны менее 280 нм). Большинство фильтровых систем состоит из двух или нескольких сложных растворов, каждый из которых помещается в отдельную кювету. Толщина этих кювет может варьироваться (обычно от 1 до 10 см); в таблице указаны рекомендуемые в обзоре [2] толщины слоя для каждого из компонентов фильтра. В некоторых случаях можно достичь улучшения пропускающей способности фильтра его предварительным облучением. В колонке T табл. 189 приведены приближенные значения пропускающей способности фильтров по данным, приведенным в обзоре [2]. Некоторые фильтры, имеющие более высокие значения T, чем растворы $NiSO_4$, указанные в табл. 189, описаны в статье [29].

Таблица 189

Свойства химических фильтров

Пропускаемое излучение, нм	*T*, %	Компоненты фильтра	Толщина слоя, см
184,9 (от лампы низкого давления)		Свободный от кислорода раствор 9,10-диметилантрацена в циклогексане ($3{,}5\cdot10^{-4}$ *M* = =72 мг/л)	0,1
253,7	15	$NiSO_4\cdot6H_2O$ (27,6 г/100 см³ H_2O)	5
		$CoSO_4\cdot7H_2O$ (8,4 г/100 см³ H_2O)	5
		I_2 (0,108 г) + KI (0,155 г) в 1000 см³ H_2O	1
		Cl_2 (газ) при 1 атм, 25 °C	5
265,2—265,5	25	Та же система, что и для линии 253,7 нм, исключая компонент I_2 — KI, который заменяется на 0,170 г KI/100 см³ H_2O	1
312,6—313,2	18	$NiSO_4$ (178 *M*, водн.)	5
		K_2CrO_4 ($5{,}0\cdot10^{-4}$ *M*, водн., или 97,1 мг/л)	5
		Бифталат калия (0,0245 *M*, водн., или 5,00 г/л)	1
334,1	18	Фильтр «Корнинг» («Corning») 7-54 (9683)	0,3
		$NiSO_4\cdot6H_2O$ (10,0 г/100 см³ H_2O)	5
		Фильтр «Корнинг» («Corning») 7-51 (5970)	0,5
		Раствор 1,28 г нафталина в изооктане (100 см³)	1
365,0—366,3	25	$CuSO_4\cdot5H_2O$ (5,0 г/100 см³ H_2O)	10
		Фильтр «Корнинг» («Corning») 7-37 (5860)	0,5
		Перхлорат 2,7-диметил-3,6-диазациклогепта-1,6-диена (0,01 г/100 см³ H_2O)	1
404,5—407,8	48	$CuSO_4\cdot5H_2O$ (0,44 г/100 см³ 2,7 *M* раствора NH_4OH)	10
		I_2 (0,75 г/100 см³ CCl_4)	1
		Хлоргидрат хинина (2,0 г/100 см³ H_2O)	1
435,8	60	$CuSO_4\cdot5H_2O$ (0,44 г/100 см³ 2,7 *M* раствора NH_4OH)	10
		$NaNO_2$ (7,5 г/100 см³ H_2O)	10
435,8; 700,0	80; 98	9,10-Дибромантрацен (20 мг/100 см³ толуола) в пирексовой кювете	1
		Кристаллический фиолетовый (2,5 мг/100 см³ 95%-ного этанола)	5
546,1	55	$CuCl_2\cdot2H_2O$ (20 г) + $CaCl_2$ (27 г) в 100 см³ воды (слегка подкисленной HCl)	1
		Нитрат неодима (60 г/100 см³ H_2O)	5
577,0—579,0	31	$CuCl_2\cdot2H_2O$ (10 г)+$CaCl_2$ (30 г) в 100 см³ воды (слегка подкисленной HCl)	1
		$K_2Cr_2O_7$ (3 г/100 см³ H_2O)	10

IV. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИНОМЕТРИЯ. КВАНТОВЫЙ ВЫХОД

Фактическую мощность световых источников (в единицах фотон/с при заданной длине волны λ) обычно определяют физическими мето-

дами (с помощью термопары и гальванометра или фотоэлементов) [2, стр. 769]. В большинстве случаев удобнее пользоваться для этого вторичным стандартом — какой-либо фотохимической реакцией; такие стандарты, кроме того, более эффективны и воспроизводимы. При указании квантовых выходов необходимо придерживаться приведенных определений [2], относящихся к типичной реакции общего вида

$$A_0 + h\nu \rightarrow A^* \begin{cases} \nearrow [B + C + \ldots] \rightarrow X + Y + \ldots \\ \searrow A_0,\ A^*\text{-триплет}\ldots \end{cases}$$

Первичный квантовый выход: представляет собой долю молекул, участвующих в конкретном i-м процессе (если возможно несколько таких параллельных процессов), от общего числа молекул, поглощающих свет. Такой процесс может быть химическим (перегруппировка, разрыв связи и т. п.) или физическим (флуоресценция, интеркомбинационный переход и т. п.); следовательно, речь идет о выходе химических частиц определенного вида (молекул в основном состоянии, радикалов и т. п.), образующихся *непосредственно* из первичного возбужденного состояния (указанные частицы, таким образом, не обязательно должны быть окончательными продуктами фотореакции, как X, Y, ..., в приведенном выше уравнении, а могут быть лишь промежуточными продуктами).

$$\varphi_B = \frac{d[B]/dt}{I_a} = \frac{\text{число частиц B, образующихся при единичной концентрации за единицу времени}}{\text{число квантов, поглощаемых молекулами } A_0 \text{, при единичной концентрации за единицу времени}}.$$

Квантовый выход продукта:

$$\varphi_X = \frac{d[X]/dt}{I_a} = \frac{\text{число молекул X, образующихся при единичной концентрации за единицу времени}}{\text{число квантов, поглощаемых молекулами } A_0 \text{ при единичной концентрации за единицу времени}}.$$

Подобным образом можно определить также квантовые выходы флуоресценции, интеркомбинационного перехода, сенсибилизации (отношение числа молекул продукта, образующихся из акцепторов энергии, к числу квантов, поглощаемых донорами энергии) и т. д. Специальная аппаратура для измерения квантовых выходов и скоростей фотохимических реакций описана в статье [18]. Наиболее широкое распространение получили указанные ниже актинометрические вещества.

IV.A. ФЕРРИОКСАЛАТ [2, 8] (ТАБЛ. 190)

$$[Fe^{III}(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{h\nu} [Fe^{II}(C_2O_4)_2]^{2-} + 2CO_2.$$

Интенсивность света, проникающего через входное окошко фотолитической кюветы, при длине волны λ определяется соотношением

$$I_i = \frac{n_{Fe^{2+}}}{(1 - 10^{\varepsilon l[A]})\, t\varphi_{Fe^{2+}}} \text{ (квант/с)},$$

где n — число молей образовавшегося комплекса Fe^{2+}; t — продолжительность облучения; φ — выход по данным табл. 190; выражение в скобках в знаменателе — доля света, поглощенного слоем актинометрического раствора ($A = Fe^{3+}$) толщиной l (эта доля измеряется для

Таблица 190

λ, нм	$[K_3Fe(C_2O_4)_3]$, M [а]	$\varphi_{Fe^{2+}}$ [б]	λ, нм	$[K_3Fe(C_2O_4)_3]$, M [а]	$\varphi_{Fe^{2+}}$ [б]
577, 579	0,15	0,013	392	0,006	1,13
546	0,15	0,15	366	0,006	1,21 (1,26)
509	0,15	0,86	358	0,006	1,25
480	0,15	0,94	334	0,006	1,23
468	0,15	0,93	313	0,006	1,24
436	0,15	1,01	302	0,006	1,24
416	0,006	1,12	297	0,006	1,24
405	0,006	1,14	253,7	0,006	1,25

[а] Ферриоксалат — наилучший актинометрический раствор. Способ получения: смешать 1,5 М (водн.) $K_2C_2O_4$ и 1,5 М (водн.) $FeCl_3$ в отношении 3 : 1 по объему; перекристаллизовать выпавшую в осадок чистую зеленую соль $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ три раза из теплой воды и высушить в потоке теплого воздуха (45 °C). *Хранить в темноте.* Для получения 0,006 М раствора добавить 2,947 г соли в 800 мл H_2O к 100 мл 1,0 н. раствора H_2SO_4 и довести объем раствора до 1 л. Для получения 0,15 М раствора исходить из 73,68 г соли. Подготовку растворов проводить в темной комнате. Раствор концентрации 0,006 М удобен для использования при $\lambda \leqslant 430$ нм; при толщине слоя 1 см такой раствор поглощает более 99% света с длиной волны ниже 390 нм и 50% при $\lambda = 430$ нм. Если $\lambda > 430$ нм, необходимо пользоваться раствором концентрации 0,15 М.

[б] Концентрацию образующихся комплексных ионов Fe^{2+} определяют, как описано у Калверта и Питтса [2, стр. 785]: «По рекомендации Хэтчарда и Паркера, стандартный калибровочный график для анализа комплексных ионов Fe^{2+} следует получать по данным одного и того же спектрофотометра или колориметра. Для этого пользуются свежеприготовленным стандартным раствором (а), который содержит около $0,4 \cdot 10^{-6}$ моля Fe^{2+} в 1 мл 0,1 н. H_2SO_4; его готовят из титрованного 0,1 М раствора $FeSO_4$ в H_2SO_4 разбавлением децинормальной серной кислотой. Для калибровки и последующего актинометрического использования необходимо также приготовить раствор (б), содержащий 0,1% (по весу) раствора 1,10-фенантролина в воде, а также буферный раствор (в), получаемый из 600 мл 1 н. NaO_2CCH_3 и 360 мл 1 н. H_2SO_4 разбавлением до 1 л. Далее в каждую из одиннадцати мензурок объемом 20 (или 25) мл добавляют с помощью аналитических пипеток соответственно 0; 0,5; 1,0; 1,5; ..., 4,5; 5,0 мл стандартного раствора (а). Затем добавляют в каждую мензурку такое количество 0,1 н. H_2SO_4, чтобы объем раствора в каждой из них достиг приблизительно 10 мл. После этого добавляют в каждую мензурку приблизительно по 2 мл раствора (б) и по 5 мл раствора (в), разбавляют содержимое мензурки до полного объема, хорошо перемешивают и дают отстояться не менее 60 мин; при необходимости полученные растворы можно хранить в темноте несколько часов. Далее определяют пропускающую способность каждого раствора при 5100 Å в кювете толщиной 1 см, пользуясь для сравнения раствором, в котором не содержится ионов железа. Обычно график зависимости $\lg (I_0/I)$ от молярной концентрации комплексного иона Fe^{2+} оказывается линейным; в зависимости от используемого прибора может несколько варьировать лишь кажущаяся величина молярного коэффициента экстинкции (угол наклона прямой), однако с помощью современных, хорошо отъюстированных спектрофотометров должно получаться значение, которое мало отличается от $\varepsilon = 1,11 \cdot 10^4$ л/(моль·см).»

фактически используемого раствора); выражение в скобках следует непосредственно из закона Бера: оптическая плотность $= \varepsilon l[A] = -\lg(I/I_0)$; доля света, прошедшего через поглощающий слой, $I/I_0 = 10^{-\varepsilon l[A]}$.

Квантовый выход продукта X фотохимической реакции легко вычисляется по формуле

$$\varphi_X = \frac{n_X t_X \varphi_{Fe^{2+}}}{n_{Fe^{2+}} t_{Fe^{2+}}},$$

где t — время облучения, n — число образующихся молей.

IV.Б. УРАНИЛОКСАЛАТ [2] (ТАБЛ. 191)

$$UO_2C_2O_4 \xrightarrow{h\nu} U^{4+} + CO + CO_2 + HCO_2H + H_2O.$$

Таблица 191

λ, нм	Потери UO_2^{2+}, φ[а]	φ_{CO}[б]
435,8	0,58	0,31
405,0	0,56	
366,0	0,49	0,26
265,0	0,58	
253,7		0,33
245,0	0,61	
208,0	0,48	

[а] Для 0,01 М UO_2SO_4 и 0,05 М $H_2C_2O_4$ при 25 °С; потери UO_2^{2+} определяют титрованием с помощью $KMnO_4$. Подробности см. в [11, стр. 295].

[б] Количественное определение CO осуществляется методом газовой хроматографии [19].

IV.В. СОЛЬ РЕЙНЕКЕ [8, 20] (ТАБЛ. 192)

$$Cr(NH_3)_2(NCS)_4^- + H_2O \xrightarrow{h\nu} Cr(NH_3)_2(NCS)_3(H_2O) + NCS^-.$$

Используется только в видимом диапазоне (от 316 до >600 нм). При концентрациях, указанных в табл. 192, происходит полное поглощение света для $\lambda < 600$ нм; в области длин волн выше 600 нм необходимо введение поправок.

Таблица 192

λ, нм	ε	$[KCr(NH_3)_2(NCS)_4]$, М	φ_{NCS^-} (23 °С)
360	11 000	0,0011	0,291
350	>100	0,003	0,388
392	93,5	0,005	0,316
416	67,5	0,008	0,310
452	31,2	0,010	0,311
504	97,5	0,005	0,299
520	106,5	0,004	0,286
545	90,5	0,005	0,282
585	43,8	0,010	0,270
600	29,0	0,025	0,276
676	0,75	0,045	0,271
713	0,35	0,046	0,284
735	0,27	0,045	0,302
750	0,15	0,048	0,273

IV.Г. БЕНЗОФЕНОН — БЕНЗГИДРОЛ [8, 21]

$$(C_6H_5)_2CO + (C_6H_5)_2CHOH \xrightarrow{h\nu} (C_6H_5)_2\underset{|}{\overset{HO}{C}}\!-\!\overset{OH}{C}(C_6H_5)_2.$$

Применение этого актинометрического раствора не требует предварительного определения квантового выхода. Несколько растворов с постоянной концентрацией бензофенона и различными концентрациями

бензгидрола подвергают одновременному облучению. Квантовый выход реакции определяется уравнением

$$\frac{1}{\varphi_B} = 1 + \frac{k_d}{k_r\,[Bh_2]},$$

где φ_B — квантовый выход потерь бензофенона, $[Bh_2]$ — концентрация бензгидрола, k_d и k_r — константы скоростей безызлучательного (нереактивного) распада возбужденных состояний и переходов, приводящих к реакции. Если условно выбрать один из образцов в качестве актинометрического стандарта ($\varphi_{акт}$) и измерить *относительные* потери бензофенона для всех остальных образцов, получим

$$\frac{\varphi_{акт}}{\varphi_B} = \varphi_{акт} + \frac{k_d\varphi_{акт}}{k_r\,[Bh_2]}.$$

Точка пересечения графика зависимости $\varphi_{акт}/\varphi_B$ от $1/[Bh_2]$ с осью ординат дает величину $\varphi_{акт}$.

IV.Д. ПАРЫ АЦЕТОНА [2]

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{h\nu} CO + \text{другие продукты.}$$

При $T > 125°C$ и $p \leqslant 50$ мм рт. ст. $\varphi_{CO} = 1{,}0$ (в диапазоне от 250 до 320 нм независимо от λ, интенсивности света, p и T).

IV.Е. ПАРЫ ГЕКСАФТОРАЦЕТОНА [22]

$$CF_3COCF_3 \xrightarrow{h\nu} CO + \text{другие продукты.}$$

При $\lambda = 147{,}0$ нм и $p \leqslant 50$ мм рт. ст. $\varphi_{CO} = 1{,}0$ (при комнатной температуре). Этот актинометрический стандарт не применяется для УФ-области; CO является единственным неконденсированным продуктом реакции.

IV.Ж. ЗАКИСЬ АЗОТА [2]

$$N_2O \xrightarrow{h\nu} N_2 + \text{другие продукты.}$$

Применяется в диапазоне от 147,0 до 184,9 нм. При 184,9 нм $\varepsilon_{N_2O} = 36$. При умеренных давлениях и температурах, близких к комнатным, $\varphi_{N_2} = 1{,}44$.

V. ПОСТАВЩИКИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ФОТОХИМИИ

1. а) Quartzlampen Gesellschaft, MBH, Hanau, ФРГ.
   б) Brinkmann Instruments, США.
2. Nester/Faust Manufacturing Corp., США.
3. Spectronics Corp., США.
4. Ultra-Violet Products, Inc., США.
5. General Electric Corp., Lamp Division, США.
6. Sylvania Electric Products, Inc., США.
7. Westinghouse Electric Corp., Lamp Division, США.
8. а) Hanovia Lamp Division, США.
   б) Ace Glass, Inc., США.
9. Oriel Optics Corporation, США.
10. PEK, США.
11. Quartz Radiation Corp., США.

12. Edmund Scientific Co., США.
13. Osram Gesellschaft MBH, ФРГ.
14. Raytheon Co., Sorenson Operation, Production Equipment Department, США.
15. The Southern New England Ultraviolet Company, США.
16. George W. Gates and Co., Inc., США.
17. а) Corning Glass Works, Color Filter Sales Section, США.
   б) Baird-Atomic, Inc., США.
   в) Bausch and Lomb, Inc., США.
   г) Eastman Kodak Co., США; Farrand Optical Co., США.
   д) Ilford Ltd., Англия.
   е) Jena Optical Works, ФРГ.
   ж) Photovolt Corp., США (интерференционные фильтры).
   з) Barr and Stroud, Inc., Англия (интерференционные фильтры).
18. Antara Chemicals, США.
19. Peninsular Chem. Research, США.

VI. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ellis C., Wells A. A., Heyroth F.*, The Chemical Action of Ultraviolet Rays, Reinhold, New York, 1941.

   Химическое действие ультрафиолетовых лучей. Старый и очень полный исторический обзор.

2. *Калверт Дж., Питтс Дж.*, Фотохимия, «Мир», М., 1968.

   Наиболее полная монография по теории и практике фотохимии, включающая современную литературу.

3. *Hammond G. S., Turro N. J.*, Science, **142**, 1541 (1964); *Leermakers P. A., Vesley G. V.*, J. Chem. Educ., **41**, 535 (1964).

   Легкие для чтения обзорные статьи по реакциям в возбужденных состояниях (общего типа).

4. *Turro N. J.*, Molecular Photochemistry, Benjamin, New York, 1965.

   Вводное руководство для химиков-органиков.

5. а) *Kan R. O.*, Organic Photochemistry, McGraw-Hill, New York, 1966; б) *Nekkers D. C.*, Mechanistic Organic Photochemistry, Reinhold, New York, 1967.

   Подробное рассмотрение механизмов фотохимических реакций органических соединений.

6. а) *Schönberg A.*, Preparative Organic Photochemistry, Springer-Verlag, New York, 1967; б) Schönberg A., Präparative Organische Photochemie, Springer-Verlag, Berlin, 1958.

   Вопросы синтетической органической фотохимии.

7. а) Advances in Photochemistry, Interscience, New York (Vol. 1, 1963); б) Organic Photochemistry, Marcel Dekker, New York (Vol. 1, 1967); в) Photochemistry and Photobiology, Pergamon Press (Vol. 1, 1962); г) Annual Survey of Photochemistry, Wiley, New York (Vol. 1, 1969); д) Creation and Detection of the Excited State, Marcel Dekker, New York (Vol. 1, 1971, Ed. A. A. Lamola).

   Периодические издания, посвященные современным проблемам фотохимических исследований.

8. Energy Transfer and Organic Photochemistry, Lamola A. A., Turro N. J., Eds.

   Хорошая современная монография, которая представляет собой т. XIV издания: Technique of Organic Chemistry, P. A. Leermakers and A. Weissberger, Eds., Interscience, New York, 1969.

9. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.*, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, «Мир», М., 1972.

10. *Heidt L., Livingston R. S., Rabinowitch E., Daniels F.*, Photochemistry in the Liquid and Solid States, Wiley, New York, 1960.

   Фотохимия в жидкой и твердой фазах.

11. *Masson C. R., et al.*, in «Technique of Organic Chemistry», Vol. II, 2nd ed., A. Weissberger, Ed., Interscience, New York, 1956, pp. 281—284.
12. Laser Marketers' and Buyers' Guide, Laser Focus, Advanced Technological Publications, Newtonville, Mass. 02160; Guide to Scientific Instruments, Science; Laboratory Guide to Instruments, Equipment and Chemicals, Analytical Chemistry (A. C. S.).
13. *Bloom A.*, Gas Lasers, Wiley, New York, 1968.

Газовые лазеры.

14. *Marshall S. L.*, Laser Technology and Applications, McGraw-Hill, New York, 1968.

Технология и применение лазеров.

Handbook of Lasers, R. J. Pressley, Ed., CRC Co., Cleveland, Ohio, 1971.

Справочник по лазерам.

15. *Haught A. F.*, Ann. Rev. Phys. Chem., **19**, 343 (1968); *Bova B.*, Res. Dev., December 1967, pp. 30—34.
16. *Kagan M., Farmer G., Huth B.*, Laser Focus, September 1968, pp. 26—33; *Sorokin P., Lankard J., Moruzzi V., Hammond E.*, J. Chem. Phys., **48**, 4726 (1968).
17. *Pimentel G. C., et al.*, J. Chem. Phys., **49**, 5190 (1968) (и другие работы этой серии).

Статьи на эту тему публикуются в журналах ин-та IEEE (США) и Appl. Phys. Letters. Имеется также ряд современных обзоров:

Kompa K. L., Chemical Lasers, Angew. Chem., Intern. Ed., Engl., **9**, 773 (1970); *Schäfer F. P.*, Organic Dyes in Laser Technology, ibid., **9**, 9 (1970).

18. *Weiss K., et al.*, Photochem. Photobiol., **6**, 321 (1967).
19. *Porter K., Volman D.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2011 (1962); *Volman D., Seed J.*, ibid., **86**, 5095 (1964).
20. *Wegener E., Adamson A.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 394 (1966).
21. *Moore W., et al.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2789 (1961); **84**, 1368 (1962).
22. *Magenheimer J., Timmons R. B.*, J. Chem. Phys., **52**, 2790 (1970).
23. *Galley W. C., Stryer L.*, Biochemistry, **8**, 1831 (1969).
24. *Wagner P. J., Spoerke R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4437 (1969).
25. *Engle P. S.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6074 (1970).
26. *Robbins W. K., Eastman R. H.*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6076, 6077 (1970).
27. *Yeung E. S., Moore C. B.*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 2059 (1971).
28. *Silberman R.*, J. Chem. Educ., **47**, 122 (1970).
29. *Wladimiroff W. W.*, Photochem. Photobiol., **5**, 243 (1966).

6. ХРОМАТОГРАФИЯ

I. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХРОМАТОГРАФИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ [1, 2]*

I.А. АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В адсорбционной хроматографии адсорбирующей поверхностью является тонко измельченная твердая неподвижная фаза; подвижной фазой служит жидкость (колоночная адсорбционная и тонкослойная хроматография, ТСХ) или газ (газовая адсорбционная хроматография, ГХ).

I.Б. РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В распределительной хроматографии распределение растворенного вещества происходит между двумя или более жидкими фазами (жидкостная распределительная хроматография) или между неподвижной жидкой и газовой фазами (газожидкостная хроматография, ГЖХ). В жидкостной хроматографии неподвижная жидкая фаза может представлять собой пленку или слой (хроматография на бумаге или тонкослойная распределительная хроматография) или быть диспергированной на объемном инертном твердом носителе (колоночная распределительная хроматография). При «нормальном» распределении носитель удерживает более полярный растворитель, при «обращении фаз» имеет место обратное явление.

I.В. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В ионообменной хроматографии нерастворимой неподвижной фазой служит полимерная ионообменная смола (с кислотными или основными свойствами); подвижной фазой является ионный раствор (водные растворы кислот, оснований, солей).

I.Г. ЭЛЕКТРОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

В электронообменной хроматографии нерастворимой неподвижной фазой служат полимерные окислители или восстановители (например, смолы с окислительно-восстановительными свойствами, молекулы которых содержат звенья гидрохинона или метиленового голубого), способные селективно окислять или восстанавливать компоненты подвижной фазы.

I.Д. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

При электрофорезе компоненты смеси ионов на твердом носителе (например, фильтровальная бумага или колонка с наполнителем, насыщенные проводящим буферным раствором) мигрируют с различными

* Список литературы см. в разд. X этой главы. — *Прим. перев.*

скоростями и разделяются на зоны под действием постоянного или переменного электрического поля, прикладываемого к носителю. Для разделения этим методом белков используют поле низкого напряжения (от 5 до 20 В/см), для разделения аминокислот и пептидов — поле высокого напряжения (от 50 до 200 В/см).

I.Е. ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИЯ И ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Эти методы основаны на разделении веществ по размерам молекул (молекулярное «просеивание») с использованием гелей, приготовленных из соединений с известными размерами пор или известной пористостью. Примеры таких гелей: сефадекс (Sephadex, сшитый полидекстран), биогель (Bio-Gel, полиакриламид), сефароза (Sepharose, неионный галактан, получаемый из агара).

I.Ж. ВЕЛИЧИНА R_f

Величина R_f определяется как отношение расстояния, пройденного пятном (вернее, центром пятна) компонента разделяемой смеси, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя. Величины R_f зависят от температуры, типа носителя неподвижной фазы, системы растворителей, количества растворенного вещества и т. д.

I.З. РАЗМЕРЫ В МЕШАХ И ДИАМЕТР ЧАСТИЦ

Размеры зерен адсорбентов и носителей оцениваются в мешах, т. е. по числу отверстий на дюйм самого тонкого сита, через которое могут пройти зерна; эффективным диаметром частиц является размер отверстия сита (в микрометрах, мкм) (табл. 193). Адсорбенты для колонок (окись алюминия, силикагель и др.) обычно имеют размер зерна от 80 до 200 меш (по стандартам США), а используемые для ТСХ — больше 250 меш и слишком тонки для работы с колонками. Однородность зерен по размерам (малый разброс в мешах) обеспечивает лучшую набивку колонок и более эффективное разделение.

Таблица 193

Ситовые шкалы

Размер отверстия, мкм	Номер сита, меш			
	США [а]	Англия [б]	Япония [в]	Франция и ФРГ [г]
4000	5			
2000	10	8	9,2	34
841	20	18	20	
800				30
595	30	25	28	
500				28
420	40	36	36	
400				27
315				26
297	50	52	48	
250	60	60	55	25
210	70	72	65	
200				24
177	80	85	80	
160				23
149	100	100	100	

Продолжение

Размер отверстия, мкм	Номер сита, меш			
	США [а]	Англия [б]	Япония [в]	Франция и ФРГ [г]
125	120	120	120	22
105	140	150	145	
100				21
88	170	170	170	
80				20
74	200	200	200	
63	230	240	250	19
53	270	300	280	
50				18
44	325	350	325	
40				17
37	400			

[а] Стандарты США на сита (U. S. Standard Sieve Series, ASTM Specification E-11-61); аналогичны стандартам Канады (Canadian Standard Series, 8-GP-16).

[б] Британский институт стандартов: British Standads Institution, London BS-410-62.

[в] Japanese Standard Specification JIS-Z-8801.

[г] French Standard AFNOR X-11-501; German Standard DIN-4188.

II. АДСОРБЦИОННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

II.A. АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ КОЛОНОЧНОЙ, ТОНКОСЛОЙНОЙ И ГАЗОВОЙ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ТАБЛ. 194)

Таблица 194

Адсорбент	Характер адсорбента (по величине pH поверхности)	Применение [а]	Примечания
Силикагель	Слабокислый	Кол., ТСХ	Для достижения максимальной активности силикагель перед употреблением нагревают при 150—160 °С в течение нескольких часов. Активированный силикагель используют для разделения углеводородов. Чаще всего применяют технический «дезактивированный» силикагель, содержащий 10—20% воды. Наиболее широко используемый адсорбент для большинства типов функциональных групп и ионных или неионных соединений, в том числе алкалоидов, сложных эфиров сахаров или НАДФ·Н (кофермента II), глюкозидов, красителей, катионов щелочных металлов, липидов, глицеридов, стероидов, терпеноидов и пластификаторов. Использование в качестве элюентов метанола и этанола несколько снижает активность силикагеля

Продолжение

Адсорбент	Характер адсорбента (по величине pH поверхности)	Применение [а]	Примечания
Силикагель [б]	Слабокислый [в]	ГХ	Используют материал с размерами частиц 30—120 меш; активируют нагреванием при 150 °С в вакууме. Применяется для разделения низкокипящих углеводородов, O_2, N_2, окислов N и C
Окись алюминия [г]	Основная (pH 9—10)	Кол., ТСХ	В обычно используемой форме окись алюминия содержит 2—3% воды. Пригодна для разделения соединений нейтрального и основного характера, спиртов, углеводородов, стероидов, алкалоидов и природных пигментов. Может инициировать реакции полимеризации, конденсации и дегидрирования. При использовании окиси алюминия не следует применять в качестве элюентов ацетон или этилацетат; последний в условиях разделения способен омыляться
	Нейтральная	Кол., ТСХ	Используется для разделения альдегидов, кетонов, хинонов, сложных эфиров, лактонов, глюкозидов. Окись алюминия в этой форме значительно менее активна, чем в основной
	Кислая (pH 4—5)	Кол., ТСХ	Наименее активная и редко используемая форма окиси алюминия. Пригодна для разделения пигментов (природных и синтетических) и сильных кислот (которые химически взаимодействуют с нейтральной и основной окисью алюминия)
	Нейтральная	ГХ	Используется для разделения низкокипящих углеводородов, окислов азота и углерода
Силикат магния [д] "флорисил"	Кислый	Кол., ТСХ	Отчасти сходен по свойствам с кислой окисью алюминия, однако химически взаимодействует с многими соединениями. Используется для разделения стероидов, сложных эфиров, лактонов, глицеридов, алкалоидов, некоторых углеводов. См. также обзор [3]

Продолжение

Адсорбент	Характер адсорбента (по величине pH поверхности)	Применение [a]	Примечания
Магнезия (окись магния)	Основная	Кол.	Свойства магнезии сходны со свойствами окиси алюминия, но магнезия эффективнее разделяет олефины и ароматические соединения. Она является наилучшим адсорбентом для разделения соединений, отличающихся только количеством двойных связей C═C, и, кроме того, прекрасно отделяет насыщенные соединения от ненасыщенных. См. также обзор [4]
Уголь	Нейтральный	Кол.	Активированный уголь, главным образом древесный (250—350 меш), двух типов — полярный (окисленный) и неполярный (графитизированный). Адсорбция образца на угле обоих типов определяется в основном размерами молекул образца (молекулярным весом). Технический древесный уголь имеет свойства, промежуточные между свойствами указанных двух форм; используется для разделения углеводов, пептидов, аминокислот, гомологов алканов, полимеров. Обеспечивает избирательную адсорбцию ароматических соединений. Для того чтобы избежать очень медленного протока раствора через колонку, активированный уголь обычно смешивают с кизельгуром в соотношении 1 : 1. См. также обзор [5]
Уголь	Нейтральный	ГХ	Неполярный адсорбент; рекомендуется для разделения образцов по размерам молекул (по молекулярному весу). Пригоден для выделения CO, Kr, CH_4, окислов N
Диатомитовая земля (инфузорная земля, кизельгур) [e]	Нейтральный	Кол.	Обычно используется как инертный разбавитель в смесях с другими адсорбентами для ускорения протока растворов через колонку. Рекомендуется также для разделения сильно полярных веществ типа хлорофилла, порфиринов, углеводов и сильно гидрофильных соединений, а также для разделения очень лабильных молекул или веществ, обычно разделяемых хроматографией на бумаге

Продолжение

Адсорбент	Характер адсорбента (по величине pH поверхности)	Применение[а]	Примечания
Молекулярные сита	Нейтральные	Кол., ГХ	См. разд. X. В гл. 7
Пористые шарики	Нейтральные	Кол., ТСХ, ГХ	Относительно новая группа веществ для жидкостной (адсорбционной, распределительной, гель-проникающей) и газовой хроматографии. В их число входит, например, *пористый полистирол* [порагель (Poragel), используемый для разделения полимеров с молекулярным весом от 1 000 до 50 000][ж]; *пористый силикагель*, нанесенный на твердые стеклянные шарики [корасил (Corasil) с размерами частиц 37—50 мкм], используется как обычный адсорбент или как носитель жидкой фазы в обычной колоночной хроматографии (активируется нагреванием в течение 10—12 ч); *пористый викор* (Vycor), силикагель, применяют в пластинках для ТСХ (Corning 7235)[ж, з]; *жидкие фазы, химически связанные с пористым силикагелем*, используются в обычных колонках [например, дурапак (Durapak)][ж]. (См. также разд. VI. В этой главы, табл. 208)
Специальные адсорбенты	Различные значения pH	Кол., ТСХ	Обычные адсорбенты для различных функциональных групп [например, силикат магния, пропитанный $AgNO_3$, — для разделения олефинов; поликапроамид — для разделения фенолов методом ТСХ; оксиапатит (одна из форм фосфата кальция) — для биохимических целей]. В некоторых случаях можно использовать сахарозу, целлюлозу и т. д. Более подробно см. [6]

[а] Кол.—колоночная, ТСХ—тонкослойная, ГХ—газовая адсорбционная хроматография.

[б] Известен также как кремневая кислота в различных формах.

[в] Очищенный силикагель обычно не взаимодействует химически с основаниями и не обладает свойствами кислотного катализатора.

[г] См. также следующий раздел, в котором рассмотрены степени активности окиси алюминия; чем меньше воды содержит окись алюминия, тем она более активна и реакционноспособна. Промышленность выпускает кислую, нейтральную и основную окись алюминия, однако в случае необходимости можно получить продукт в требуемой форме из любой имеющейся в распоряжении окиси алюминия [1].

[д] Фирменные названия: флорисил (Florisil), магнезол (Magnesol), трисиликат магния.

[е] Фирменные названия: целит (Celite), кизельгур (Kieselguhr), гифло (Hyflow), супергель (Super Gel).

[ж] Фирма «Waters Associates, Framingham, Mass.».

[з] «Corning Lab. Products, Corning, N. Y.».

II.Б. СТЕПЕНИ АКТИВНОСТИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Окись алюминия (кислую, основную и нейтральную) получают с различными степенями активности (от I до V в соответствии со шкалой Брокмана), добавляя воду к окиси алюминия со степенью активности I (такую окись алюминия получают нагреванием Al_2O_3 при температурах 400—450 °C до тех пор, пока она не перестанет терять воду).

Количество добавляемой воды, вес. %	0	3	6	10	15
Степень активности	I	II	III	IV	V
R_f (*п*-аминоазобензола)	0,0	0,13	0,25	0,45	0,55

Для приблизительного определения степени активности адсорбента рекомендуется измерять величину R_f *п*-аминоазобензола в небольшой капиллярной трубке, заполненной этим адсорбентом, с использованием в качестве элюента бензола.

II.В. ЭЛЮОТРОПНЫЕ СЕРИИ. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СИЛА РАСТВОРИТЕЛЕЙ [1, а, б; 6, гл. 8]

Универсальных серий растворителей не существует; элюирующая способность растворителей зависит не только от типа адсорбента, но во многих случаях и от природы разделяемых соединений. Очевидно, что нет и единой зависимости между свойствами растворителя (диэлектрической проницаемостью, дипольным моментом и т. д.) и его элюирующей способностью, а также между растворимостью соединения и его способностью адсорбироваться. Тем не менее приведенные в табл. 195 серии растворителей, которые были получены экспериментально, могут быть использованы в большинстве случаев хроматографического разделения [растворители расположены сверху вниз в порядке возрастания «полярности» (элюирующей способности)].

В случае бинарных смесей растворителей добавление небольшого количества одного растворителя (0—40% смеси) к другому, менее полярному приводит к резкому возрастанию элюирующей способности смеси;

Таблица 195

Элюотропные серии растворителей для различных адсорбентов

	Для окиси алюминия	
Фторалканы	Бензол	1-Пентанол
Пентан	Этилбромид	Диметилсульфоксид
Изооктан	Диэтиловый эфир	Анилин
Петролейный эфир (легкий)	Диэтилсульфид	Диэтиламин
Гексан	Хлороформ	Нитрометан
Циклогексан	Метиленхлорид	Ацетонитрил
Циклопентан	Тетрагидрофуран	Пиридин
Четыреххлористый углерод	1,2-Дихлорэтан	Бутилцеллозольв
Сероуглерод	Метилэтилкетон	2-Пропанол
Ксилол	1-Нитропропан	1-Пропанол
Диизопропиловый эфир	(Ацетон)	Этанол
Толуол	1,4-Диоксан	Метанол
1-Хлорпропан	Этилацетат	Этиленгликоль
Хлорбензол	Метилацетат	Уксусная кислота

Продолжение

Для силикагеля

Циклогексан
Гептан
Пентан
Четыреххлористый углерод
Сероуглерод
Хлорбензол
Этилбензол
Толуол
Бензол
2-Хлорпропан
Хлороформ
Нитробензол
Диизопропиловый эфир
Диэтиловый эфир
Этилацетат
2-Бутанол
Этанол
Вода
Ацетон
Уксусная кислота
Метанол
Пировиноградная кислота

Для силиката магния (флорисила)

Пентан
Четыреххлористый углерод
Бензол
Хлороформ
Метиленхлорид
Диэтиловый эфир

Для магнезии

Петролейный эфир (легкий)
Гексан
Гептан
Декан
Изооктан
Циклогексан
Четыреххлористый углерод
Сероуглерод
Триэтиламин
Ацетон
Бензол
Пиридин

Для активированного угля (неполярного)

Вода
Метанол
Этанол
Ацетон
1-Пропанол
Диэтиловый эфир
Этилацетат
Гексан
Бензол

дальнейшее возрастание концентрации первого растворителя практически не изменяет свойств смеси. Этот эффект усиливается по мере продвижения вниз в приведенных элюотропных рядах, однако в том же порядке ухудшается смешиваемость растворителей в бинарных смесях.

II.Г. КОЛОНОЧНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Рекомендуется использовать 25—50 г адсорбента на 1 г адсорбируемого материала (и 100—1000 г адсорбента, если образец обладает слабой адсорбцией или если приходится работать с небольшими количествами — порядка миллиграммов — адсорбируемого материала).

Таблица 196

	Насыпной вес, г/см³	Вес, г	Объем, см³
Окись алюминия	~1	0,8 d^2h	0,8 d^2h
Силикагель	~0,3	0,25 d^2h	0,8 d^2h

2. В табл. 196 h — высота слоя адсорбента в плотно набитой цилиндрической колонке диаметром d (d и h в сантиметрах). (Высота слоя адсорбента в колонке, заполненной «мокрым» способом, примерно на 10% ниже, чем в колонке, заполненной «сухим» способом.)

3. Тонкослойная хроматография как модель колоночной хроматографии. Разделение методом ТСХ может быть использовано для подбора условий препаративного разделения (типа абсорбента, растворителя) на колонке; для эффективного разделения на колонке важно, чтобы большинство компонентов, входящих в состав образца, в условиях ТСХ имело величины R_f не более ~0,3. Кроме того, для модельного разделения методом ТСХ и последующего разделения на колонке следует использовать адсорбент, изготовленный одной и той же фирмой (различие в размерах частиц адсорбента при препаративном разделении существенного значения не имеет).

4. Хроматография на сухих колонках. По этому методу смесь разделяемых веществ помещают в верхней части *сухой* колонки; растворитель движется через *сухую* колонку под действием капиллярных сил восходящим или нисходящим потоком; когда фронт растворителя достигает нижней части колонки, выталкивают столб адсорбента и вырезают фракции, соответствующие компонентам разделяемой смеси. (При использовании тонкостенных трубок из найлона адсорбент можно не выталкивать, так как трубку легко разрезать вместе с адсорбентом.) Качество разделения, достигаемое этим методом, сравнимо с качеством, получаемым в тех же условиях методом ТСХ [27].

II.Д. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Получение тонких слоев на предметных стеклах. Такие пластинки для ТСХ можно легко изготовить с использованием суспензий в смеси $CHCl_3—CH_3OH$ (табл. 197) или в чистом хлороформе. Для этого суспензию тщательно перемешивают встряхиванием; два предметных

Таблица 197

Адсорбент [а]	Количество, г [б]	$CHCl_3$, мл	CH_3OH, мл
Окись алюминия	60	70	30
Силикагель [в]	35	67	33
Целлюлоза [г]	50	50	50
Силикат магния [д]	55	70	30

[а] Можно использовать любой доступный адсорбент со связующим или без него [знак *G* на этикетке промышленно изготовляемого адсорбента означает, что адсорбент содержит $CaSO_4$ (штукатурный гипс) или фосфор].

[б] Количество адсорбента указано с учетом связующего (обычно около 20—30% веса порошкообразной смеси).

[в] Другой вариант: 50 г адсорбента в смеси $CHCl_3—CH_3OH—H_2SO_4$ (70—30—1 мл); пластинки, приготовленные с использованием суспензии такого состава, нагревают после развития хроматограммы; пятна компонентов на хроматограмме проявляются за счет обугливания.

[г] Образует однородные слои без связующего.

[д] Адсорбент смешивают с 1 мл HOAc и минимальным количеством $CHCl_3$, затем суспензию разбавляют в указанной пропорции.

стекла, сложенных плоскостями, резким движением погружают в суспензию, затем медленно вынимают и дают стечь жидкости; стекла разделяют и высушивают. Хранят в сухой атмосфере. Если необходима активация адсорбента, пластинки перед употреблением нагревают.

Готовую и проявленную хроматограмму можно хранить длительное время; для этого слой с пластинки переносят на кусочек прозрачной липкой (целлофановой) ленты, осторожно прижимая ленту к нужной части хроматограммы. С обратной стороны перенесенный слой закрывают другим кусочком ленты. [Промышленность производит стеклянные и пластмассовые (с готовым слоем адсорбента), а также «бумажные» пластинки для ТСХ.]

2. Проявление пятен на хроматограммах при ТСХ [1, а, г; 8]. Растворы всех реагентов, указанных в табл. 198, следует наносить на хроматограммы разбрызгиванием с помощью распылителя.

Таблица 198

Реагент	Тип соединений, на которые действует проявитель	Приготовление и визуальный эффект
I_2	Соединения различных типов	Камера с парами I_2 или 1%-ный раствор в метаноле. Соединения проявляются в виде коричневых пятен. Метод обладает высокой чувствительностью. Реакция обратима
H_2SO_4 (50—98%-ный раствор)	Соединения различных типов	После обработки пластинки нагревают несколько минут при 100—150 °C; соединения проявляются в виде черных пятен
$H_2SO_4/Cr_2O_7^{2-}$ (Na^+ или K^+)	Соединения различных типов	Хромовая смесь или 5—10%-раствор бихромата в 40—50%-ной H_2SO_4. Тот же эффект, что и в предыдущем случае, но более ярко выражен. Аналогичным образом действует 5—10%-ный раствор HNO_3 в концентрированной H_2SO_4
Ультрафиолетовое излучение (250—400 нм)	Флуоресцирующие соединения	При выдержке пластинки под излучением обычной лампы «черного света» образуются флуоресцирующие пятна на нейтральном фоне
Ультрафиолетовое излучение (250—400 нм)	Соединения, тушащие флуоресценцию и фосфоресценцию	Используется для промышленных и получаемых в лаборатории фосфорсодержащих адсорбентов; соединения проявляются в виде темных пятен на флуоресцирующем фоне
2′, 7′-Дихлор-(или дибром-)флуоресцеин (0,2%-ный раствор в 90%-ном EtOH)	Липиды, липофильные соединения	УФ-излучение (254 нм) обнаруживает желтые флуоресцирующие пятна на темном фоне
Флуоресцеин (0,04%-ный водный раствор натриевой соли)	Системы с сопряженными связями	УФ-излучение обнаруживает желтые пятна на розовом фоне
$SbCl_3$, 50%-ный раствор в HOAc; 25%-ный раствор в CCl_4; насыщенный раствор в $CHCl_3$	Стероиды, витамины, липиды, каротеноиды	Проявляются пятна различных цветов

Продолжение

Реагент	Тип соединений, на которые действует проявитель	Приготовление и визуальный эффект
Индикаторные красители	Карбоновые кислоты	0,1—0,5%-ные растворы красителей (например, бромкрезолового зеленого или фиолетового, бромфенолового голубого, бромтимолового голубого) в EtOH слегка подщелачивают. После обработки пластинок этими растворами проявляются желтые пятна на зеленом, фиолетовом или голубом фоне
$FeCl_3$ (1%-ный водный раствор)	Фенолы, енолы	Проявляются пятна различных цветов
Нингидрин	Аминокислоты, аминосахара, аминофосфатиды	0,3%-ный раствор в *н*-бутаноле, содержащий 3% HOAc. После нагревания (при 125 °С в течение 10 мин) проявляются пятна различных оттенков голубого цвета
2,4-Динитрофенилгидразин	Альдегиды, кетоны	0,5%-ный раствор в 2 н. HCl. Проявляются пятна от красного до желтого цвета
Анисовый альдегид	Углеводы	0,5 мл в 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 + 9 мл 95%-ного EtOH + несколько капель HOAc. Обработанную пластинку нагревают при 100—110 °С в течение 20—30 мин. Проявляются пятна различных оттенков голубого цвета
Реагент Драгендорфа	Алкалоиды, органические основания	Раствор (а): 1,7 г $BiONO_3$ в 100 мл смеси H_2O — HOAc (80—20 мл). Раствор (б): 40 г KI в 100 мл H_2O. Смешивают 5 мл раствора (а) и 5 мл раствора (б) со смесью 20 мл HOAc + 70 мл H_2O. Проявляются оранжевые пятна
8-Оксихинолин	Неорганические катионы	Выдерживают хроматограмму в парах NH_3; разбрызгивают реагент в виде 0,5%-ного раствора в 60%-ном EtOH. В УФ-свете проявляются пятна различных цветов
$AgNO_3$/флуоресцеин	Ионы галогенов	Раствор (а): 1%-ный раствор $AgNO_3$ подщелачивают NH_4OH. Раствор (б): 0,1%-ный раствор флуоресцеина в EtOH. Обрабатывают хроматограмму раствором (а), затем раствором (б)

III. ХРОМАТОГРАФИЯ НА БУМАГЕ [9]

III.A. МИКСОТРОПНЫЕ СЕРИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ (ТАБЛ. 199)

Таблица 199 [а]

Вода [б]	Циклогексанол	Хлороформ
Молочная кислота	Изоамиловый спирт	Диизоамиловый эфир
Формамид	1-Пентанол	1,2-Дихлорэтан
Морфолин	Бензиловый спирт	Бромбензол
Муравьиная кислота	Этилацетат	1,1,2-Трихлорэтан
Ацетонитрил	1-Гексанол	1,2-Дибромэтан
Метанол	*симм*-Коллидин	Бромэтан
Уксусная кислота	Пентановая кислота	Бензол
Этанол	Этилформиат	1-Хлорпропан
2-Пропанол	Изовалериановая кислота	Трихлорэтилен
Ацетон	Фуран	Толуол
1-Пропанол	Диэтиловый эфир	Ксилол
1,4-Диоксан	1-Октанол	Четыреххлористый углерод
Пропионовая кислота	Диэтоксиметан	Сероуглерод
Тетрагидрофуран	Капроновая кислота	Декалин
трет-Бутанол [б]	Бутилацетат	Циклопентан
Изомасляная кислота	Диизопропоксиметан	Циклогексан
2-Бутанол	Нитрометан	Гексан
Метилэтилкетон	1-Бромбутан	Гептан
Циклогексанон	Диизопропиловый эфир	Керосин
Фенол	Бутилбутират	Петролейный эфир
трет-Амиловый спирт	1-Бромпропан	Парафиновое масло
1-Бутанол	Дибутиловый эфир	
м-Крезол	Метиленхлорид	

[а] По данным [1, а, б]. Эти серии подобны элюотропным рядам растворителей для адсорбционной хроматографии; используются главным образом для распределительной хроматографии на бумаге, на колонках и ТСХ. Растворители расположены в порядке уменьшения их гидрофильности.

[б] Растворители, расположенные выше *трет*-бутанола, смешиваются с водой в любых соотношениях.

III.Б. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ БУМАГИ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИИ (ТАБЛ. 200)

Таблица 200 [а]

Бумага	Характеристика бумаги (по скорости движения растворителя) [б]	Свойства бумаги [в, г]
	Ватман (Whatman)	
1	Средняя	Стандартная
2	Медленная	Стандартная
3	Средняя	Для препаративных целей
3MM	Средняя	Для препаративных целей
4	Быстрая	
31ET	Очень быстрая	Для препаративных целей
54	Быстрая	
540	Быстрая	
	Шлейхер-Шюлль (Schleicher-Schüll)	
2040a	Быстрая	
2040b	Средняя	Гладкая
2043a	Медленная	Стандартная
2043b	Средняя	Стандартная
2071	Медленная	Для препаративных целей

Продолжение

Бумага	Характеристика бумаги (по скорости движения растворителя) [б]	Свойства бумаги [в, г]
	Итон Дикман (Eaton Dikeman)	
048	Очень быстрая	
248		Стандартная
613		Стандартная
320		Для препаративных целей

[а] По данным [9, 10]. Известны и другие марки бумаг [например, Эдерол (Ederol), Мэчри-Нагель (Macherey-Nagel), Фильтрак-Нидершлаг (Filtrak-Niederschlag)]. В табл. 204 приведены некоторые марки ионообменных бумаг.

[б] Определяется временем прохождения фронта растворителя—смеси 1-бутанола, уксусной кислоты и воды (4 : 1 : 5)—вдоль полосы бумаги длиной 35 см (по методу нисходящей хроматографии). «Быстрая» — 1—10 ч; «средняя» — 10—15 ч; «медленная» — 16 ч.

[в] «Стандартная»—бумага для различных целей.

[г] Многие из указанных типов бумаг выпускают, подвергнув дополнительной обработке: промывают кислотами, придают особо гладкую фактуру, удаляют липофильные соединения, модифицируют для ионообменной хроматографии и т. д.

III.В. РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СИСТЕМЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ (ТАБЛ. 201)

Таблица 201

Растворители [а]	Соотношение (по объему)
$HOAc — H_2O$	15 : 85
2-Пропанол — NH_3 (конц.) — H_2O	9 · 1 : 2
1-Бутанол — HOAc — H_2O [б]	4 · 1 : 5
Фенол — вода	в
1-Бутанол — 1,5 н. NH_3	1 : 1
Этилацетат — H_2O	в
Бутилацетат — вода	в
Формамид/хлороформ [д]	г
Формамид/C_6H_6 — $CHCl_3$	в, е
Формамид/бензол	г
H_2O — HOAc/CCl_4	5 : 3/10
Формамид/C_6H_6 — циклогексан	г
ДМФ/циклогексан [ж]	г
Керосин/метанол — 1-бутанол — H_2O	/80 : 5 : 15 [з]
Керосин/1-пропанол — вода	/88 · 12 [з]
Парафиновое масло/ДМФ — метанол — вода	/10 : 10 : 1 [и]

[а] Системы растворителей расположены в ряду от наиболее полярной (гидрофильной) до наименее полярной (гидрофобной) и представлены в следующей форме: неподвижная фаза/подвижная фаза. Если соотношение растворителей не указано, система является однофазной.

[б] Наиболее универсальная система; устойчива в течение ~1 недели.

[в] Первый растворитель (фаза) насыщен вторым.

[г] Второй растворитель насыщен первым.

[д] При применении всех систем, содержащих формамид, бумагу пропитывают 40%-ным раствором формамида в этаноле. При хроматографировании кислот к неподвижной фазе добавляют 5% формиата аммония или 0,5% H_3PO_4.

[е] Состав подвижной фазы изменяется от 1 : 9 до 9 : 1 в зависимости от природы анализируемых соединений.

[ж] Бумагу пропитывают 50%-ным раствором ДМФ в этаноле.

[з] Метод «обращенных фаз»; бумагу пропитывают керосином. Соотношение растворителей указано только для подвижной фазы.

[и] Метод «обращенных фаз»; бумагу пропитывают 10%-ным раствором парафинового масла в бензоле. Соотношение растворителей указано только для подвижной фазы.

IV. КОЛОНОЧНАЯ И ТОНКОСЛОЙНАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

IV.А. ОСНОВНЫЕ НОСИТЕЛИ И ТИПЫ РАЗДЕЛЯЕМЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ТАБЛ. 202)

Таблица 202 [а, б]

Тип разделяемых соединений	Неподвижная фаза	Подвижная фаза [в]
	Силикагель	
Липиды	H_2O	Различные
N-Ацетиламинокислоты	H_2O	$CHCl_3$ — 1-бутанол (100 : 1)
N-Ацетилпептиды	H_2O	EtOAc — H_2O
Кислоты (насыщенные и ненасыщенные)	0,05 н. H_2SO_4	$CHCl_3$, затем смесь $CHCl_3$ — 1-бутанол, содержащая до 35% 1-бутанола
Ароматические кислоты	H_2O	$CHCl_3$, затем смесь $CHCl_3$ — 1-бутанол, содержащая до 35% 1-бутанола
Моноспирты	H_2O	CCl_4, затем смесь с $CHCl_3$, затем смеси $CHCl_3$ с HOAc до соотношения $CHCl_3$ — HOAc 9 : 1
Фенолы	H_2O	Циклогексан
17-Оксостероиды	H_2O	CH_2Cl_2 — петролейный эфир
Алканы, циклоалканы	Анилин	2-Пропанол — бензол
Семикарбазоны альдегидов	H_2O	1-Бутанол — $CHCl_3$
	Диатомитовая земля	
Спирты $C_1 - C_4$	H_2O	$CHCl_3$ или CCl_4
Кислоты $C_2 - C_{10}$	30 н. H_2SO_4	Бензол или бензол — петролейный эфир
Ди- и триолы	H_2O	EtOAc или бензол — 1-бутанол
Рибонуклеаза	H_2O	$(NH_4)_2SO_4$ — H_2O — целлозольв
Кортикостероиды	H_2O	EtOH—CH_2Cl_2
Алкалоиды	H_2O	Гексан — метанол — вода — 1,2-дихлорэтан
Нитроанилины	50 вес. % 8 н. H_2SO_4	$CHCl_3$
Динитрофениламинокислоты	H_2O (буферный раствор)	H_2O — EtOAc
Пенициллины	Цитратный буферный раствор (pH 5,7)	Et_2O — (*изо*-$Pr)_2O$ (1 : 1)
Нуклеозиды пентозы и нуклеиновые кислоты	H_2O	1-Бутанол
Инсектициды	Диметилформамид или CH_3CN	Гексан
	Целлюлозный порошок	
Аминокислоты	H_2O	EtOH — H_2O; 1-бутанол; 1-бутанол — HOAc — H_2O (3 : 1 : 1); фенол — H_2O (3 : 1)
Флавоны	H_2O	Ряд последовательной смены растворителей (петролейный эфир; этилацетат; 1-бутанол; CH_3OH—H_2O; H_2O)

Продолжение

Тип разделяемых соединений	Неподвижная фаза	Подвижная фаза [в]
Моносахариды	1-Бутанол — EtOH — H_2O (4 : 1 : 5)	
Моносахариды	H_2O	H_2O, насыщенная фенолом
Метилированные сахара	H_2O	Петролейный эфир — 1-бутанол (3 : 2)
Фенолы	H_2O	1-Бутанол — MeOH — $CHCl_3$
Катионы металлов	H_2O	Ацетон — HCl
	Крахмал	
Аминокислоты	H_2O	1-Пропанол или 1-бутанол—HCl
Пурины и пиримидины	H_2O	1-Пропанол — HCl (0,5 н.)

[а] Типичные системы; см. [1]. В большинстве вариантов колоночной хроматографии используют одну и ту же подвижную фазу, изменяя ее состав (соотношение компонентов) в ходе хроматографирования (градиентное элюирование).

[б] См. также «Пористые шарики» в табл. 194.

[в] Перед использованием насыщают неподвижной фазой.

IV.Б. КОЛОНОЧНАЯ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ: НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Следует использовать колонки, имеющие отношение диаметра к длине $\geqslant 20$.

2. Чем меньше диаметр частиц носителя (рекомендуемые размеры от 100 до 400 меш), тем короче должна быть колонка.

3. Отношение веса твердого носителя к весу растворенного вещества (в граммах) должно находиться в пределах от 500 до 1000 (больше, чем обычно рекомендуется для адсорбционной колоночной хроматографии).

4. Для элюирования следует использовать миксотропные серии растворителей (см. табл. 199).

V. ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

V.A. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ (ТАБЛ. 203)

Таблица 203 [а]

Тип ионообменной смолы	Обменивающая (активная) группа	Эффективна в области pH	Обменная емкость, мг-экв/г сухой смолы
	Катиониты		
Сильная кислота	$-SO_3H$	1—14	4
Слабая кислота	$-CO_2H$	5—14	9—10
Хелатообразующая	$-N(CH_2CO_2H)_2$	10—14	
	Аниониты [б]		
Сильное основание	$-CH_2N^+R_3$	1—15	4
Слабое основание	$-CH_2NR_1R_2$	1—9	4

[а] См. [1, в, стр. 33].

[б] $R = CH_3$ (как правило); R_1 и R_2 обычно CH_3 и (или) H.

V.Б. РЯДЫ СРОДСТВА ИОНОВ (ЛИОТРОПНЫЕ СЕРИИ) [1, а, б, в]

Катионы и анионы в разбавленных водных растворах при комнатной температуре можно расположить в следующие ряды в порядке уменьшения их сродства к основным типам ионообменных смол:

1. Катионы ($M^{4+} > M^{3+} > M^{2+} > M^{1+}$)

M^{+}: $Ag > Tl > Cs > Rb > NH_4 > K > Na > Li > R_4N$;

M^{2+}: $Pb > Ba > Sr > Ca > Mg > Be$;

M^{2+}: $Zn > Cu > Ni > Co > Fe > Ba > Sr > Ca > Mg$;

M^{3+}: $La > Ce > Pr > Nd > Pm > Sm > Eu > Gd > Tb >$
$> Dy > Y > Ho > Er > Tm > Yb > Lu > Sc > Al$;

смешанный ряд: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^{+} > Na^{+} > H^{+} > Li^{+}$.

(В приведенных рядах протон располагается около Li для ионитов, проявляющих свойства сильных кислот, и рядом с Ba для карбоксилсодержащих ионитов или ионитов фенольного типа.)

2. Моноанионы

$ClO_4 > SCN > I > NO_3 > Br > CN > HSO_4, HSO_3 > NO_2 > Cl > HCO_3 > CH_3CO_2 > F$.

(Для ионитов, проявляющих свойства сильных оснований, ион гидроксила располагается в приведенных рядах между F и CH_3CO_2, но иониты типа слабых оснований значительно сильнее удерживают OH^-.)

V.В. ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ, ВЫПУСКАЕМЫЕ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ

Ассортимент производимых промышленностью ионообменных смол настолько велик, что его исчерпывающее описание в рамках настоящего справочника не представляется возможным. В табл. 204 приведены наиболее распространенные марки смол. Многие смолы производятся в виде гранул и зерен с различными размерами частиц (в мешах).

V.В.1. Фирменные названия смол и изготовители (табл. 204)

Таблица 204

Наименование	Фирма-изготовитель
Стандартные смолы	
Акуолит (Acuolite)	Louis Kelly and Co. (Аргентина)
Амберлит (Amberlite, Amberlyst)	Rohm and Haas (США)
Анекс (Anex), катекс (Katex)	Институт синтетических смол и лаков (ЧССР)
Биорекс (Bio-Rex), серия AG	Bio-Rad Laboratories (США)
Вофатит (Wofatit)	VEB Farbenfabrik Wolfen (ГДР)
Диайон (Diaion)	Mitsubishi Kasei Kogyo (Япония)
Дауэкс (Dowex)	Dow Chemical Co. (США)
Дуолит (Duolite)	Diamond Shamrock Chemical Co. (США)

Продолжение

Наименование	Фирма-изготовитель
Монтекатини (Montecatini Resina)	Montecatini Chemical (Италия)
Нальцит (Nalcite)	National Aluminate Corp. (США)
Пермутит (Permutit), деацидит (De-acidite)	Permutit Co.; Ionac Chemical Co. (США)
Стаионит (Staionit)	Závody Československo-sovětskěho přátelstvi (ЧССР)
Церолит (Zerolite)	Zerolit Limited (Англия)
Цеокарб (Zeo-Karb)	The Permutit Co. (Англия)
Хелатообразующие смолы	
Хелекс (Chelex)-100	Bio-Rad Laboratories (США)
Дауэкс (Dowex) A-1	Dow Chemical Co. (США)
Ионообменная целлюлоза [а, б]	
Порошки	Serva-Entwicklungslaboratorium (ФРГ)
Бумаги, порошки	Schleicher and Schüll (Швейцария)
Бумаги, порошки	Whatman (США)
Бумаги (амберлитовые)	Rohm and Haas (США)
Порошки [серии Целлекс (Cellex)] с размерами частиц, соответствующими ТСХ	Bio-Rad Laboratories (США)
Ионообменные гели [в]	
Биогель (Bio-Gel) P-2, CM-2	Bio-Rad Laboratories (США)
Производные сефадекса (Sephadex) (CM, DEAE, SE)	Pharmacia Fine Chemicals (Швеция)
Смолы для ионной задержки	
AG-11A8	Bio-Rad Laboratories (США)

[а] Для идентификации типов ионообменной целлюлозы используется номенклатура, в основу которой положены наименования функциональных групп производных целлюлозы с обменной функцией: AE — аминоэтил; CM — карбоксиметил; CT — цитрат; DEAE — диэтиламиноэтил; ECTEOLA — смешанные амины; GE — гуанидиноэтил; P — производное фосфиновой кислоты; PAB — *п*-аминобензил; PEI — полиэтиленимин; SE — сульфоэтил $(-OC_2H_4-SO_3^-)$; SM — сульфометил; TEAE — триэтиламиноэтил $(-OC_2H_4-N^+Et_3)$. Они классифицируются следующим образом: обменные группы со свойствами сильных оснований (DEAE, GE, TEAE), оснований средней силы (AE, ECTEOLA, PEI), слабых оснований (PAB), сильных кислот (SE, SM); кислот средней силы (CT, P), слабых кислот (CM). Большинство ионообменных целлюлоз используется в виде порошков или бумаг.

[б] См. также разд. VI.Б этой главы.

[в] См. о гель-фильтрации в табл. 206.

V.B.2. Некоторые типы ионообменных смол

Таблица 205 заимствована из каталогов фирмы «Bio-Rad Laboratories, Richmond, Calif.». Следует отметить, что смолы с одинаковыми активными группами, выпускаемые различными фирмами, во многих случаях взаимозаменяемы, хотя зачастую они неидентичны по составу или имеют различные физические свойства. Выпуск некоторых смол, указанных в табл. 205, в настоящее время прекращен, и они приведены здесь лишь для справочных целей.

Таблица 205

Тип смолы и обменивающая (активная) группа	Фирменные обозначения смол различных фирм-изготовителей						
	Ионообменные смолы квалификации «Analitical Grade» («Bio-Rad»)	Dowex («Dow Chemical Company»)	Duolite («Diamond-Shamrock»)	Amberlite («Rohm & Haas Co.»)	«Permutit Company» (Англия)	«Permutit Company» (США)	Nalcite («Nalco Chemical Co.»)
Катионообменные смолы							
Сильная кислота, фенольного типа, $R-CH_2SO_3^-H^+$	Bio Rex 40		C-3 [а, б]		Zeocarb 215		
Сильная кислота, на основе полистирола, $Ph-SO_3^-H^+$	AG 50W-X1	50-X1 [а]					
	AG 50W-X2	50-X2 [а]					
	AG 50W-X4	50-X4 [а]		IR-112	Zeocarb 225 (X4)		
	AG 50W-X5	50-X5 [а]	C-25D				
	AG 50W-X8	50-X8 [а, б]	C-20	IR-120	Zeocarb 225	Permutit Q	HCR
	AG 50W-X10	50-X10 [а]	C-20X10	IR-122		Q-100	HGR
	AG 50W-X12	50-X12 [а, б]	C-20X12	IR-124		Q-110	HDR
	AG 50W-X16	60-16 [а]				Q-130	
Кислота средней силы, на основе полистирола, $Ph-PO_3^-(Na^+)_2$	Bio Rex 63		ES-63				X-219
Слабая кислота, акриловая смола, $R-COO^-Na^+$	Bio Rex 70		CC-3	IRC-50 IRC-84	Zeocarb 226	Q-210	
Слабая кислота, хелатообразующая смола, на основе полистирола, $Ph-CH_2N(CH_2COO^-Na^+)_2$	Chelex 100	A-1 [а]					

Продолжение

Тип смолы и обменивающая (активная) группа	Фирменные обозначения смол различных фирм-изготовителей: Ионообменные смолы квалификации «Analitical Grade» («Bio-Rad»)	Dowex («Dow Chemical Company»)	Duolite («Diamond-Shamrock»)	Amberlite («Rohm & Haas Ro.»)	«Permutit Company» (Англия)	«Permutit Company» (США)	Nalcite («Nalco Chemical Co.»)
Анионообменные смолы							
Сильное основание, на основе полистирола, Ph—$CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$	AG 1-X1 AG 1-X2 AG 1-X4 AG 1-X8 AG 1-X10	1-X1 [а] 1-X2 [а] 1-X4 [а, б] 1-X8 [а, б] 1-X10 [а]	A-101D	IRA-401 IRA-400	DeAcidite FF (слабо сшитый) DeAcidite FF	S-100	SBR SBR-P
Ph—$CH_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)Cl^-$	AG 21K AG 2-X4 AG 2-X8	21K [а] 2-4 [а] 2-X8 [а]	A-102D	IRA-410		S-200	
$C_5H_5NH^+$	AG 2-X10 Bio-Rex 9					S-180	SAR
Основание средней силы, эпоксиполиамины, R—$N^+(CH_3)_2Cl^-$ и R—$N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)Cl^-$	Bio Rex 5		A-30 [а, б] A-30B		F	S-310 S-380	
Слабое основание, на основе полистирола или полиаминофенола, R—$N^+H(R)_2Cl^-$ R—$N^+H(R)_2Cl^-$	AG 3-X4A	3-X4 [а]	A-2 A-6 A-7 [б] A-4F	IR-45 IR-4B IRA-68	G	S-300 S-350	WBR
Ионообменные смолы смешанного типа							
Ph—$SO_3^-H^+$ и Ph—$CH_2N^+(CH_3)_3OH^-$	AG 501-X8		GPM-331 G	MB-1	Bio-Demineralit	M-100	
Ph—$SO_3^-H^+$ и Ph—$CH_2N^+(CH_3)_3OH^-$ (индикаторный краситель)	AG 501-X8 (D)				Indicator Bio-Demineralit		
Ph—$SO_3^-H^+$ и Ph—$CH_2N^+(CH_3)_2(C_2H_4OH)OH^-$	Поставляется только с квалификацией «Reactor Grade»		GPM-331A	MB-3		M-103	

[а] Техническая смола, которой придают бо́льшую однородность и очищают до квалификации «Analytical Grade»; поставляется фирмой «Bio-Rad».
[б] Также поставляется фирмой «Bio-Rad» в основном как техническая смола (с квалификацией «Commercial Grade»).

VI. ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИЯ И ГЕЛЬ-ПРОИИКАЮЩАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ [11—13])

В соответствии с определением, данным в статье [11, а], при гель-фильтрации используют водные растворы и гидрофильные гели, а при гель-проникающей хроматографии — органические растворители и гидрофобные гели. Фильтрование через гель применяется при биохимических исследованиях и при изучении природных соединений, гель-проникающая хроматография — для исследования синтетических высокомолекулярных соединений. Указанные методы включают также хроматографирование, или «фильтрование», на молекулярных ситах [12]. Гель обычно характеризуют размерами молекул (точнее, интервалом молекулярных весов молекул), которые он достаточно эффективно разделяет.

Сравнительно недавно разработан метод электрофореза на полиакриламидном геле. Метод характеризуется высокой разрешающей способностью и применяется для фракционирования и определения размеров, конфигурации и суммарного заряда молекул (белков, нуклеиновых кислот и др.); см. обзор [24].

VI.А. ТИПЫ И СВОЙСТВА ФИЛЬТРУЮЩИХ ГЕЛЕЙ (ТАБЛ. 206)

Таблица 206

Тип геля	Количество связанной воды [а], г на 1 г сухого геля	Размер частиц сухого геля, мкм	Интервалы (или верхние пределы) молекулярных весов для фракционирования	
			глобулярных белков и пептидов	декстрана (полисахаридов)
Сефадекс (Sefadex) [б, в]				
G-10	1,0	40—120	0—700	0—700
G-15	1,5	40—120	0—1 500	0—1 500
G-25 (крупнозернистый)	2,5	100—300	1 000—5 000	100—5 000
G-25 (средний)	2,5	50—150		
G-25 (тонкий)	2,5	20—80		
G-25 (сверхтонкий) [г]		10—40		100—5 000
G-50 (крупнозернистый)	5,0	100—300	500—30 000	500—10 000
G-50 (средний)	5,0	50—150		
G-50 (тонкий)	5.0	20—80		
G-50 (сверхтонкий) [г]		10—40		500—10 000
G-75	7,5	40—120	3 000—70 000	1 000—50 000
G-75 (сверхтонкий) [г]		10—40		1 000—50 000
G-100	10	40—120	4 000—150 000	1 000—100 000
G-100 (сверхтонкий) [г]		10—40		1 000—100 000
G-150	15	40—120	5 000—400 000	1 000—150 000
G-150 (сверхтонкий) [г]		10—40		
G-200	20	40—120	5 000—800 000	1 000—200 000
G-200 (сверхтонкий) [г]		10—40		1 000—200 000
LH-20 [д]	2,1	25—100		

Продолжение

Тип геля	Количество связанной воды [а], г на 1 г сухого геля	Размер частиц сухого геля, мкм	Интервалы (или верхние пределы) молекулярных весов для фракционирования: глобулярных белков и пептидов	Интервалы (или верхние пределы) молекулярных весов для фракционирования: декстрана (полисахаридов)
Сефароза (Sefarose) [е, ж]				
6B (6)		40—210	$4 \cdot 10^6$	10^6
4B (4)		40—190	$20 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^6$
2B (2)		60—250	$40 \cdot 10^6$	$20 \cdot 10^6$
Биогель (Bio-Gel) P [з]				
2	1,5	и	200—1 800	
4	2,4		800—4 000	
6	3,7		1 000—6 000	
10	4,5		1 500—20 000	
30	5,7		2 500—40 000	
60	7,2	г	3 000—60 000	
100	7,5		5 000—100 000	
150	9,2		15 000—150 000	
200	14,7		30 000—200 000	
300	18,0		60 000—400 000	
Биогель (Bio-Gel) A [е]				
0,5m (10)		к	$< 10^4 - 5 \cdot 10^5$	
1,5m (8)			$< 10^4 - 1{,}5 \cdot 10^6$	
5m (6)			$10^4 - 5 \cdot 10^6$	
15m (4)			$4 \cdot 10^4 - 15 \cdot 10^6$	
50m (2)			$10^5 - 50 \cdot 10^6$	
150m (1)			$10^6 - > 150 \cdot 10^6$	
Саг (агогель) [SAG (Ago-Gel)] [е, л]				
2		70—140	$50 \cdot 10^4 - 1{,}5 \cdot 10^6$	
4			$20 \cdot 10^4 - 15 \cdot 10^5$	
6			$5 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$	
8			$2{,}5 \cdot 10^4 - 70 \cdot 10^4$	
10			$10^4 - 25 \cdot 10^4$	

[а] Количество воды, поглощаемое сухим гелем (±10%).

[б] Сшитый декстран (полисахарид).

[в] Набор калибровочных веществ для определения молекулярного веса белков выпускает фирма «Pharmacia Fine Chemicals».

[г] Пригодны для использования в тонких слоях.

[д] Алкилированный сефадекс G-25; одинаково набухает в различных растворителях; размер частиц 25—100 мкм.

[е] Гели, содержащие агар; количество агара (в %) указано в скобках после наименования геля.

[ж] Фиколл (Ficoll), сополимер сахарозы и эпихлоргидрина, используется для разделения и выделения клеток и компонентов клеток, главным образом для центрифугирования в плотных средах (выпускается фирмой «Pharmacia Fine Chemicals»).

[з] Полиакриламид.

[и] Все биогели типа P выпускаются с размерами зерен 50—100, 100—200, 200—400 и 400 меш.

[к] Все биогели типа A выпускаются с размерами зерен 50—100, 100—200 и 200—400 меш.

[л] Выпускается фирмой «Seravac Laboratories (PTY) Ltd» (Англия) [в США поставляется фирмой «Schwarz-Mann Bioresearch» под названием агогель (Ago-Gel)].

VI.Б. ТИПЫ И СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ ГЕЛЕЙ (ТАБЛ. 207)

(См. также табл. 204, п. „Ионообменные гели")

Таблица 207

Тип ионообменного геля	Функциональная группа	Емкость, мг-экв/г	Интервал молекулярных весов (верхний предел молекулярных весов) фракционируемых соединений
	Сефадекс (Sephadex) [а]		
Анионообменный			
DEAE A-25	$—NEt_2$	3,5	10 000
DEAE A-50	$—NEt_2$	3,5	> 10 000
QAE A-25		3,0	
QAE A-50		3,0	
Катионообменный			
CM C-25	$—CO_2H$	4,5	10 000
CM C-50	$—CO_2H$	4,5	> 10 000
SE C-25	$—SO_3H$	2,3	10 000
SE C-50	$—SO_3H$	2,3	> 10 000
	Биогель (Bio-Gel)		
CM-2 [б]	$—CO_2H$	6,0	10 000
Карбокси Р-2 [в]	$—CO_2H$		

[а] Все гели имеют размер частиц 40—120 мкм, Ионная форма: анион Cl^-, катион Na^+.
[б] Полиакриловая кислота, 100—200 меш.
[в] Карбоксилированный биогель Р-2, 100—200 меш.

VI.В. ТИПЫ И СВОЙСТВА ПРОНИЦАЕМЫХ ГЕЛЕЙ (ТАБЛ. 208)

Таблица 208

Тип проницаемого геля	Рабочие интервалы молекулярных весов	Пределы исключения	
		полистирол	декстран
	Биоглас (Bio-Glas) [а, б]		
200 [в]	3 000—30 000	30 000	
500	10 000—100 000	100 000	
1 000	50 000—500 000	500 000	
1 500	400 000—2 000 000	2 000 000	
2 500	800 000—9 000 000	9 000 000	
	Биобедс (Bio-Beads) [а, г]		Набухший гель, мл бензола/г геля
S-X1	600—14 000	14 000	9,8
S-X2	100—2 700	2 700	6,2
S-X3	До 2 000	2 000	5,1
S-X4	До 1 400	1 400	4,2
S-X8	До 1 000	1 000	3,9
SM-1	600—14 000	14 000	3,1
SM-2	600—14 000	14 000	2,9

Продолжение

Тип проницаемого геля	Рабочие интервалы молекулярных весов	Пределы исключения	
		полистирол	декстран
Меркогель (Merck-O-Gel)OR [д]			
750		750	
1 500		1 500	
5 000		5 000	
20 000		20 000	
100 000		10^5	
1 000 000		10^6	
Меркогель (Merck-O-Gel)Si [е, ж]			
150 [в]		50 000	
500		400 000	
1 000		10^6	
Корнинг (Corning) — пористые стекла с контролируемыми размерами пор (CPG) [ж, з]			
75 [в]	300—28 000	10 200	28 000
125	650—48 000	33 000	48 000
175	1 050—68 000	68 000	68 000
240	1 150—95 000	160 000	200 000
370	5 000—150 000	250 000	400 000
700	15 000—300 000	900 000	1 000 000
1 250	40 000—550 000	3 000 000	2 000 000
2 000	120 000—1 200 000	12 000 000	8 000 000
Порасил (Porasil) [и]			
60		60 000	
250		250 000	
400		400 000	
1 000		10^6	
1 500		$1,5 \cdot 10^6$	
2 000		$2,0 \cdot 10^6$	
Стирагель (Styragel) [к]			
60	50—1 000	1 000	
100	100—3 000	3 000	
500	100—10 000	10 000	
10^3	500—50 000	50 000	
10^4	1 000—700 000	700 000	
10^5	$50\,000—2 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	
10^6	$10^5—10^7$	$5 \cdot 10^7$	
Акуапак (Aquapak) A-440		10^5	

[а] Выпускается фирмой «Bio-Rad Laboratories».
[б] Высокопористые силикаты; выпускаются с размерами зерен 50—100, 80—100, 100—120, 100—200, 200—325, больше 325 меш.
[в] Диаметр пор в ангстремах.
[г] Пористый сшитый полистирол; S-X выпускается с размерами зерен 200—400 меш, S-M—20—50 меш.
[д] Поливинилацетат фирмы «E. Merck A. G., Chemische Fabrik» (ФРГ).
[е] Пористый силикагель фирмы «E. Merck A. G., Chemische Fabrik» (ФРГ).
[ж] Пористый силикагель фирмы «Waters Associates, Inc.».
[з] Выпускается фирмой «Corning Lab. Products».
[и] Поставляет фирма «Waters Associates, Inc.».
[к] Сшитый полистирол фирмы «Waters Associates, Inc.»; выпускается с размерами зерен 200—400 меш. Все стирагели имеют значение ВЭТТ (высоты, эквивалентной теоретической тарелке), равное 0,3 мм. См. также порагель (Poragel), табл. 194, п. «Пористые шарики».

VII. АВТОМАТИЧЕСКАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Помимо автоматических коллекторов для отбора фракций при хроматографировании [1, б, гл. 7], промышленность выпускает высокоскоростные жидкостные хроматографы и колонки для аналитической и препаративной адсорбционной, распределительной и гель-проникающей хроматографии [11, б; 12]; в комплект оборудования к этим приборам входят рефрактометрические и УФ-детекторы с высокой разрешающей способностью для непрерывного анализа компонентов. Выпускаются также заполненные колонки и другое оборудование для гель-проникающей хроматографии. Различные детекторы подробно описаны в обзоре [28]. Кроме того, по вопросам автоматической жидкостной хроматографии можно рекомендовать [29, 30].

VIII. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Исчерпывающие сведения и подробная библиография по этому вопросу приведены в [1а, б; 21—23].

В хроматографии движение растворенного образца и разделение его на компоненты осуществляется за счет движения растворителя. При *электрофорезе* растворитель (буферный раствор) представляет собой неподвижную фазу, тогда как растворенное вещество (заряженные частицы) мигрирует под действием приложенного электрического поля. В [21, 22] приведены рекомендуемые экспериментальные условия для электрофореза большого числа соединений, в том числе подходящие буферные растворы.

Электрофорез со свободно движущейся границей — или электрофорез Тизелиуса. Этот метод используется главным образом для анализа смесей белков и в отличие от зонного электрофореза дает представление об истинной подвижности мигрирующих частиц.

Зонный электрофорез предполагает использование неподвижного носителя, по поверхности или через объем которого осуществляется миграция ионов. Носители могут применяться в виде полос (например, бумаги), колонок, дисков, тонких слоев и т. д. Для зонного электрофореза чаще всего используют фильтровальные бумаги (Ватман № 1 и № 3ММ), а также ацетат целлюлозы, гели агара, крахмала и полиакриламида [24, 25]. Электрофорез осуществляется под действием электрических полей *низкого* (<1000 В) и *высокого* (от ~ 1000 до 10 000 В) *напряжения*. При *непрерывном электрофорезе* (препаративный метод с использованием низкого напряжения) образец непрерывно подается на носитель (чаще всего бумага Ватман № 3ММ или Шлейхер-Шюлль 2230). Электрофорез с высоким напряжением электрического поля проводят, как правило, на бумаге; этот метод дает хорошие результаты при анализе аминокислот и других небольших молекул и непригоден для анализа бóльших молекул.

Иммуноэлектрофорез. Особенностью этого метода является обработка смеси белков раствором антисыворотки после электрофоретического разделения на агаре, крахмале или ацетате целлюлозы. Антисыворотка содержит в себе специфические антитела, воздействующие на индивидуальные компоненты разделяемой смеси белков. Антигены и антитела, взаимодействуя между собой, оседают, образуя линии осаждения, каждая из которых в наиболее благоприятных случаях соответствует определенному белку. Иммуноэлектрофорез позволяет проводить идентификацию белков серологическим и физико-химическими методами [1, а].

Подвижность. Электрическая подвижность u определяется как скорость миграции иона с суммарным зарядом θ и радиусом r, измеренная при единичной силе поля в растворе с вязкостью η: $u = \theta/6\pi r\eta$ [$см^2/(В \cdot с)$].

Градиент потенциала — величина, характеризующая электрическое поле; определяется отношением напряжения электрического поля (в вольтах) к расстоянию между электродами (в сантиметрах): V/d.

IX. ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ [2, 14]

Основное внимание в этой главе уделено газожидкостной (распределительной) хроматографии, ГЖХ; основные сведения о газовой адсорбционной хроматографии, ГХ, приведены в разд. II.А этой главы. Разнообразные аспекты газовой хроматографии подробно рассмотрены в сборниках Advances in Chromatography [2].

IX.A. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

IX.A.1. Удерживаемый объем V_R [26]

Удерживаемый объем зависит от размера пробы и ряда других факторов; наиболее важными являются значения удерживаемых объемов, полученные экстраполяцией к нулевому размеру пробы. В то время как пики на хроматограммах характеризуются главным образом временами удерживания t_R, удерживаемые объемы являются более точными величинами, характеризующими компоненты смеси в данных условиях разделения. Ниже приведены основные уравнения для расчета значений удерживаемых объемов, в которые входят следующие параметры:

t_R — время удерживания (определяется от момента ввода пробы до момента появления максимума пика);
t_0 — время удерживания несорбирующегося вещества (воздуха, инертного газа);
F — объемная скорость газа-носителя при данной температуре и давлении (P_0) на выходе из колонки;
V_M — мертвый объем, равный удерживаемому объему несорбирующегося вещества (например, воздуха);
j — перепад давления (сжимаемость) для гомогенно заполненной колонки постоянного диаметра, равный $[3(P_i/P_0)^2 - 1]/[2(P_i/P_0)^3 - 1]$, где P_i — давление газа-носителя на входе в колонку;
T — абсолютная температура колонки;
W_L — вес неподвижной фазы (растворителя).

В приведенных ниже уравнениях индекс s относится к некоторому внутреннему стандарту, в качестве которого обычно используют *н*-алканы, индекс x — к данному компоненту пробы.

Удерживаемый объем	$V_R = t_R F$;
удерживаемый объем, исправленный на мертвый объем,	$V'_R = V_R - V_M$;
удерживаемый объем, исправленный на сжимаемость,	$V^0_R = jV_R$;
исправленный удерживаемый объем	$V_N = jV'_R$;

удельный удерживаемый объем — $V_g = 273 V_N / W_L T$ (эта величина эквивалентна V_N при 0 °С на 1 г жидкой фазы);

относительный удерживаемый объем — $\alpha = V_{N_x}/V_{N_s} = V_{g_x}/V_{g_s} = (t_{R_x} - t_0)/(t_{R_s} - t_0)$.

IX.А.2. Индекс удерживания (индекс Ковача)

Индекс удерживания RI — эмпирическая величина, используемая для характеристики органических соединений методом газовой хроматографии на неполярных неподвижных фазах. Индекс RI связан с температурами кипения соединения; на величину RI оказывают влияние условия разделения и тип прибора; RI слабо и линейно зависит от температуры. Индекс удерживания может дать некоторое представление о химической природе анализируемых соединений [15]:

$$RI = \frac{100 \lg \alpha_{x,N}}{\lg \alpha_{N+1,N}} + 100N,$$

где $\alpha_{x,N}$ — отношение удельного удерживаемого объема V_g компонента x к удельному удерживаемому объему *н*-алкана с N атомами углерода в молекуле; $\alpha_{N+1,N}$ — соответствующее отношение для *н*-алканов с $N+1$ и N атомами углерода в молекуле. (О применении RI и констант Роршнайдера см. в примечании (а) к табл. 214.)

IX.А.3. Реакционная газовая хроматография. Пиролитическая газовая хроматография. Пиролитическая газовая хроматография с гидрированием продуктов пиролиза

Эти методы хроматографии используют контролируемое термическое и (или) каталитическое разложение анализируемых веществ на входе или внутри колонки. Регистрация образующихся фрагментов обычными методами газовой хроматографии может дать информацию о природе исходных соединений. Более подробно об этом см. [16]. Перечисленные методы, использующие технику пиролиза, позволяют определять структуру соединений в тех случаях, когда исследователь располагает очень небольшими количествами вещества (порядка микрограммов).

IX.А.4. Колонки Голея, или капиллярные колонки (незаполненные трубчатые колонки)

Колонки получают нанесением неподвижной фазы на внутреннюю поверхность капиллярных трубок, изготовленных из нержавеющей стали, стекла и т. д. Трубки имеют внутренний диаметр от 0,2 до 1,3 мм и достигают нескольких сотен метров в длину; количество неподвижной фазы составляет ~3—15 мг на 10 м. При применении этих колонок следует использовать пробы очень небольших размеров (менее 1 мкг). Колонки имеют более 100 000 теоретических тарелок и характеризуются прекрасным качеством разделения даже близких по строению изомеров. См. обзор [31], а также работу [32] о заполненных капиллярных колонках.

IX.А.5. Силилирование и другие процессы модификации

Силилирование используется для превращения окси- и аминосоединений (сахаров, стероидов, фенолов, аминокислот, пептидов) в летучие производные силана (например, в триметилсилильные производные),

которые далее можно идентифицировать методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Обзор методов и реагентов силилирования приведен в [33] и более подробно в книге [34]. Известен также метод модификации жирных α-оксикислот и *l*-эфиров глицерина *н*-бутилборной кислотой *н*-BuB$(OH)_2$ [35], а также превращение нелетучих окси- и аминосоединений в соответствующие ацетаты и трифторацетаты.

IX.Б. СВОЙСТВА ГАЗОВ-НОСИТЕЛЕЙ И РЕКОМЕНДУЕМЫЕ СКОРОСТИ ПОТОКОВ

Примеси в газах-носителях практически не оказывают влияния на время удерживания и удерживаемые объемы, но заметно влияют на стабильность и чувствительность детекторов. Данные, перечисленные в табл. 209 и 210, получены для газов высокой степени чистоты;

Таблица 209

Газ	Молекулярный вес	C_p [a]	Вязкость [б], сП·10^2	Теплопроводность [в]	
				0 °C	100 °C
Воздух	28,98	7,0	1,71	5,8	7,5
Водород	2,016	6,8	0,84	41,6	53,4
Гелий	4,003	5,1	1,87	34,8	41,6
Азот	28,02	6,9	1,66	5,8	7,5
Кислород	32,00	7,0	2,04 (при 23 °C)	5,9	7,6
Аргон	39,95	5,0	2,10	4,0	5,2
Двуокись углерода	44,01	8,8	1,37	3,5	5,3
Окись углерода	28,01	6,9	1,66	5,6	7,2
Метан	16,04	8,5	1,02	7 2	10.9
Этан	30,07	11,6	0,85	4,3	7,3
Пропан	44,10			3,6	6,3

[a] Теплоемкость в кал/(град·моль) при 15 °C и 1 атм.
[б] В сантипуазах (сП) при 0 °C и 1 атм.
[в] В 10^{-5} кал/(с·см·град).

Таблица 210

Влияние типа газа-носителя и скорости потока

Свойства газа-носителя	Влияние
Молекулярный вес	Чем больше молекулярный вес газа-носителя, тем выше качество разделения (меньше диффузия компонентов анализируемой смеси). Однако газы сравнительно меньшего молекулярного веса вследствие более высокой теплопроводности обеспечивают лучшую чувствительность детекторов по теплопроводности
Скорость потока	Наибольшая эффективность хроматографической колонки достигается при постоянной скорости потока газа-носителя; оптимальной является скорость потока, обеспечивающая минимальную высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ) (т. е. максимальное число теоретических тарелок). Обычно используемые скорости потоков составляют 75—100 мл/мин для колонок с внешним диаметром 6 мм и 25—50 мл/мин для колонок с внешним диаметром 3 мм

Таблица 211

Тип детектора	Рекомендуемый газ-носитель	Температурный предел[а], °C	Нижний предел детектирования[б], мкг	Область линейности[в]	Применение[г]
Детекторы по теплопроводности[д]	H_2, He (N_2)	450	2—5	10^4	Общего назначения
Пламенно-ионизационные детекторы[е]	He, N_2	400	10^{-5}—10^{-6}	10^6—10^7	Для органических соединений
Детекторы электронного захвата[ж]	N_2, Ar[з]	225	10^{-7}	500	Общего назначения
Гелиевые детекторы[и]	He	225	10^{-6}	10^4	[и]
Детекторы по сечению ионизации[к]	H_2, He[л]	225	20	$5 \cdot 10^5$	Общего назначения
Аргоновые детекторы[м]	Ar	225			[м]
Фосфорные детекторы[н]	He, N_2	300	10^{-5}	10^4	Для фосфорорганических соединений
Детекторы по плотности газа[о]	N_2, CO_2, Ar	150	Различный	10^3	Общего назначения

а Верхняя рабочая температура.

б Минимальное количество детектируемого вещества; может зависеть от типа соединения.

в Величина, характеризующая интервал концентраций, внутри которого показания детектора линейно зависят от концентрации; определяется наклоном зависимости показаний прибора от концентрации. Для идеального детектора тангенс угла наклона этой зависимости равен 1,0. Реальные детекторы имеют тангенс угла наклона меньше 1, поэтому рекомендуется строить калибровочные графики на основании наилучших результатов, полученных в широком диапазоне концентраций. Область линейности определяется как отношение наибольшего и наименьшего значений концентрации, между которыми наблюдается линейная зависимость показаний прибора.

г Типы соединений, для которых детектор обладает хорошей чувствительностью.

д Также называются катарометрами. Для обеспечения максимальной чувствительности детекторов этого типа следует поддерживать высокие токи накала нити, низкую температуру корпуса и постоянную скорость потока газа-носителя. В качестве последнего лучше всего использовать H_2, но чаще применяют He. Материалы, из которых изготавливают нити детекторов, неустойчивы в присутствии воздуха, галогенов, галогенидов водорода, алкилгалогенидов. Катарометры — наилучшие детекторы для определения воды.

е Пламенно-ионизационные детекторы. В детекторах этого типа газ, выходящий из колонки, смешивается с H_2 и сгорает в кислороде (или воздухе), в результате чего происходит ионизация газа в пламени. Предел детектирования определяется в мкг/с, так как чувствительность этих детекторов пропорциональна массовой скорости потока; для того чтобы привести это значение к единицам массы (мкг), его следует умножить на ширину пика (с) на нулевой линии хроматограммы. Пламенно-ионизационные детекторы дают прекрасные результаты при количественном анализе. Однако они обладают низкой чувствительностью (или вообще нечувствительны) в случае инертных газов, воды, O_2, N_2, NO, N_2O, NO_2, NH_3, COS, CS_2, CO, CO_2, SO_2, $HSiCl_3$, SiF_4, HCO_2H.

ж Детекторы электронного захвата. В детекторах этого типа используют тритиевый источник ионизации. Очень чувствительны к примесям воды, поэтому газ-носитель должен быть тщательно осушен; имеют сравнительно низкую чувствительность к соединениям, обладающим слабой способностью к захвату электронов (углеводородам, простым эфирам, карбонильным соединениям, спиртам), однако дают прекрасные результаты при работе с галогензамещенными углеводородами.

з Аргон, содержащий 10% метана.

и Детекторы этого типа регистрируют все соединения, имеющие потенциал ионизации ниже потенциала ионизации He (19,8 эВ); дают хорошие результаты при анализе следов газов, не конденсирующихся в нормальных условиях. Гелий должен быть тщательно очищен и высушен.

к Детекторы по сечению ионизации. Один из наименее чувствительных, но наиболее универсальных типов детекторов (способен детектировать все соединения в любой концентрации при использовании любого газа-носителя); характеризуется большой областью линейности.

л Гелий, содержащий 3% метана.

м Аргоновые ионизационные детекторы. Во многих отношениях обладают теми же свойствами, что и детекторы по сечению ионизации (см. примечание «к»), но значительно более чувствительны. Не детектирует вещества с потенциалами ионизации выше 11,7 эВ [например, H_2, N_2, O_2, CO_2, $CO(CN)_2$, H_2O, фторуглеводороды; плохо детектирует CH_4, C_2H_6, CH_3CN, C_2H_5CN].

н Представляют собой обычные пламенные детекторы, горелка которых выполнена из кварцевого стекла; на горелку наносят насадку из соли щелочного металла. Обладают высокой чувствительностью к фосфорсодержащим соединениям; широко используются при анализе пестицидов.

о Чувствительность детекторов этого типа зависит от разности в плотностях пробы и газа-носителя (предпочтительно азота, за исключением тех случаев, когда проводят анализ на CO, C_2H_4, C_2H_2). В качестве газа-носителя нельзя использовать H_2 или He. Указанные детекторы в отличие от других не требуют калибровки при количественном анализе; их чувствительность прямо пропорциональна концентрации и молекулярному весу анализируемых соединений, поэтому они могут быть использованы для определения молекулярных весов [17].

величины приведенные в таблицах, либо заимствованы из [14, б], «International Critical Tables» и литературы, список которой приведен в конце этой главы, либо вычислены на основе данных, опубликованных в этих источниках.

IX.В. СВОЙСТВА ДЕТЕКТОРОВ

Различные типы детекторов не могут обеспечить одинаковый отклик (площадь пика и т. д.) при работе с одним и тем же соединением; невозможно также получить одинаковый отклик для эквимолекулярных количеств различных соединений, используя *один и тот же* детектор. Поэтому проведение количественного анализа требует обязательной калибровки и определения калибровочных коэффициентов для любого детектора (в особенности для детектора по теплопроводности) и любой анализируемой смеси. Многие калибровочные коэффициенты для детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационных детекторов опубликованы (см., например, [14, а; 36]). Обзор методов детектирования компонентов анализируемых смесей с использованием ионизационных детекторов см. [37]. Данные о различных типах детекторов, приведенные в табл. 211, заимствованы из [1, в, г; 14, а, б].

IX.Г. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ИНТЕГРИРОВАНИЯ ХРОМАТОГРАММ

Обсуждение методов определения площади пиков на хроматограммах см. в [14а, б; 18] (табл. 212). Следует отметить, что в литературе существуют некоторые разногласия относительно достоинств различных методов, в особенности тех, которые требуют ручной обработки данных и зависят от мастерства исследователя.

Таблица 212

Метод [а, б] определения площади пиков	Время [в], мин	Точность [г]	Воспроизводимость [д]
По высоте пика [е]	1—2	—	—
Интегратор типа «Disc» [ж]	2—4	2	2
По площади треугольника [з]	4—8	3	4
С помощью планиметра	4—8 [и]	5	5
Электронный интегратор [к]	0,5—1	1	1
Метод вырезывания и взвешивания [л]	5—10	4	3

[а] Методы определения площади пиков перечислены в последовательности, соответствующей частоте их использования [14, а]; первые три метода используют более 65% исследователей.

[б] Точность и воспроизводимость результатов определения площади пиков методами планиметрирования, расчета по площади треугольника, а также вырезывания и взвешивания возрастают с увеличением скорости движения диаграммной ленты самописца.

[в] Время (приближенная величина), требуемое для полной обработки типичной хроматограммы (т. е. для определения площади отдельных пиков и процентного состава смеси). См. [14, а; 18].

[г] Относительная погрешность; значение 1 относится к наиболее точному методу. Относительная погрешность характеризует отклонение величины площади, измеренной данным методом, от истинного значения.

[д] Относительное отклонение; значение 1 относится к методу с наилучшей воспроизводимостью; характеризует отклонение каждого измеренного значения площади от среднего значения для одного и того же пика.

[е] Метод рекомендуется использовать для расчета площадей узких небольших пиков.

[ж] Электромеханический интегратор, выпускаемый фирмой «Disc Instruments, Inc.», снабжается автоматическим печатающим устройством.

[з] Наиболее точный метод расчета вручную [для пиков, имеющих форму гауссовой кривой (симметричных пиков)]; площадь пика определяется умножением высоты пика на ширину на половине высоты. Более подробно см. [18].

[и] Для каждого пика рекомендуется проводить по крайней мере два измерения.

[к] Электронные интеграторы могут быть аналоговыми или цифровыми.

[л] При применении этого метода рекомендуется проводить ксеро- или фотокопирование полученной хроматограммы, что позволяет сохранить хроматограмму и, кроме того, использовать для взвешивания более толстую или равномерную по толщине бумагу.

IX.Д. ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ

Рекомендуется использовать носители с размерами частиц от 10 до 140 меш (по стандартам США, см. табл. 193); для обеспечения максимальной эффективности колонки (лучшей набивки, меньшего сопротивления) следует использовать носители с узким диапазоном размеров зерен в мешах (например, 60/80). Большинство колонок выпускается со следующими диапазонами размеров в мешах для носителей: 60/80, 80/100 или 100/120. Необходимо отметить, что эффективность разделения возрастает с уменьшением размеров зерен (увеличивается плотность набивки), однако при этом возрастает перепад давлений в колонке (из-за увеличения сопротивления потоку газа-носителя), за счет чего увеличивается время удерживания. Большинство носителей изготовляют из *диатомитовой земли* (диатомит, кизельгур), представляющей собой разновидность водной микроаморфной двуокиси кремния, содержащей примеси окислов металлов (около 10%), и *огнеупорного кирпича*, свойства которого близки к свойствам диатомитовой земли (представляет собой чаще всего двуокись кремния, в некоторых случаях окись алюминия, с примесями окислов металлов). Огнеупорный кирпич, как правило, имеет более развитую поверхность и предпочтителен для работы с длинными колонками, однако он может оказывать нежелательное каталитическое или адсорбирующее действие, приводя к появлению «хвостов» у пиков на хроматограммах. Образование «хвостов» и другие эффекты частично устраняются промывкой носителей кислотами и обработкой парами силанов для связывания активных центров (в большинстве случаев используют диметилдихлорсилан). Чаще всего применяют белые носители (хромосорб W, целит и др.); красные (розовые) носители получают смешиванием диатомитовой земли с наполнителем и последующим кальцинированием при высокой температуре (хромосорб P, огнеупорный кирпич C-22, стерхамол и др.). Красные носители рекомендуются для разделения слабополярных соединений. Хромосорб A представляет собой диатомит, предназначенный для использования в препаративной ГЖХ; способен удерживать до 25% жидкой фазы. В табл. 213

Таблица 213

Носитель	Фирма-изготовитель
Диатомитовая земля и огнеупорный кирпич	
Аэропак (Aeropak)	Varian Aerograph (США)
Анакром (Anakrom) [a]	Analabs, Inc. (США)
Огнеупорный кирпич (C-22 Firebrick)	Johns-Manville (США)
Целит (Celite) 545	Johns-Manville (США)
Хромосорб (Chromosorb)	Johns-Manville (США)
Диатом (Diatom)	Debton Company P. W. B. A. (Бельгия)
Диатопорт (Diatoport) S	Hewlett-Packard Avondale Division (США)
Эмбацел (Embacel)	May & Baker, Ltd. (Англия)
Газхром (Gas Chrom)	Applied Science Labs., Inc. (США)
Целатом (Celatom), GC 32	Eagle-Picher Co. (США)
Суперноситель (Super Support) GC	Coast Engineering Lab., (США)
Гифло (Hyflo)	John-Manville (США)
S-80	R. Grutzmacher (ФРГ)
Силоцелбрик (Sil-o-cel Brick)	Griffin & George, Ltd. (Англия)
Стерхамол (Sterchamol)	Sterchamol-Werke (ФРГ)
Супелкопорт (Supelcoport)	Supelco, Inc. (США)
Варапорт (Varaport) (см. Аэропак)	

Продолжение

Носитель	Фирма-изготовитель
Полимеры на основе галогенуглеводородов [б]	
Анапорт (Anaport) [в]	Analabs, Inc. (США)
Хромосорб (Chromosorb) T [г]	Johns-Manville (США)
Флуоропак (Fluoropak) 80 [д]	Fluorocarbon Co. (США)
Галопорт (Haloport) F [г]	Hewlett-Packard Avondale Division (США)
Кель-F (Kel-F) [в]	3M Company (США)
Тисикс (Tee Six) [г]	Analabs, Inc. (США)
Пористые полимеры [е]	
Хромосорб (серии Chromosorb) 100	Johns-Manville (США)
Порапак (Porapak)	Waters Associates, Inc. (США)
Стекла и двуокись кремния [ж]	
Анапорт (Anaport)	Analabs, Inc. (США)
Церабедс (Cera Beads)	Analabs, Inc. (США)
Корнингбедс (Corning GLC-Beads)	Corning Glass Works (США)
Корнинглас (Corning Porous Glass) [з]	Corning Glass Works (США)
Порасил (Porasil) [и]	Waters Associates, Inc. (США)
Гласпорт (Glassport)	Hewlett-Packard Avondale Division (США)

[а] Под названием анапреп (Anaprep) используется для препаративного разделения.

[б] Неподвижные фазы этого типа рекомендуется использовать при работе с водными растворами, высокополярными соединениями и с соединениями, оказывающими корродирующее действие.

[в] Кель-F — хлорфторуглеводородный полимер; используются марки 300 LD и 6051.

[г] Тефлон 6 («Du Pont»).

[д] Фторуглеводородный полимер.

[е] Поливинилбензол; дает хорошие результаты при разделении высокополярных соединений с короткими цепями (кислот, аминов, спиртов и т. д.).

[ж] Стеклянные шарики; обеспечивают эффективное разделение высокомолекулярных соединений при низких температурах.

[з] Получают из стекла викор (Vycor glass) марки 7930.

[и] Некоторые жидкие фазы химически связываются с порасилом; коммерческое название — дурапак (Durapak) (фирма «Waters Associates, Inc.»).

перечислены наименования наиболее часто используемых носителей; большинство из них выпускается с различными размерами зерен, в необработанном и обработанном виде (промытые кислотами, обработанные диметилдихлорсиланом).

IX.Е. НЕПОДВИЖНЫЕ ФАЗЫ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ КОЛОНОК

В настоящее время промышленность выпускает более 400 типов неподвижных жидких фаз (называемых также «растворителями»), нашедших широкое практическое применение. Один из наиболее исчерпывающих списков неподвижных фаз с соответствующей библиографией «Analabs Guide to Stationary Phases for Gas Chromatography» выпускается фирмой «Analabs, Inc.» (США) (буклет издается ежегодно).

В большинстве случаев для приготовления колонок используют от 1 до 30% жидкой фазы от веса носителя (чаще всего — от 15 до 20%; колонки с содержанием жидкой фазы свыше 20% применяют в препаративной хроматографии). Как правило, наиболее эффективное разделение достигается при использовании колонок с низким содержанием жидкой фазы. Для выбора подходящей фазы, способной обеспечить разделение сложной смеси, приходится использовать метод «проб и ошибок»; кроме того, во многих случаях может оказаться полезным правило

«подобное растворяется в подобном». Обширная библиография по выбору колонок приведена в [19]. В табл. 214 перечислены наиболее часто используемые жидкие фазы, сгруппированные в соответствии с их химической структурой.

Таблица 214

Неподвижная фаза	Применение [а]	Растворитель [б]	Максимальная температура [в], °C
	Углеводороды		
Апиезон (Apiezon) L	B, S, P; II—IV (0)	бзл., тол.	300
Апиезон M	B, S, P; II—IV (0)	бзл., тол.	275
Апиезон N	III, IV	бзл., тол.	300
Асфальт	IV, V	бзл.	300
Бензилбифенил	II, IV	ац.	100
н-Гексадекан	IV, V	бзл., тол.	50
Парафин	N, IV (0)	хлф.	200
Сквалан	B, N, P; III, IV; газы	тол.	140
Сквален	V (0)	тол.	150
	Сложные эфиры		
Беесвакс (Beeswax)	Эфирные масла	хлф.	200
Бутандиолсукцинат (BDS) [г]	N; II, IV; сахара	хлф.	225
Касторвакс (Castorwax)	I; эфирные масла	хлф.	200
Дибутилфталат	P; III, IV	ац., мет.	100
Диэтиленгликольадипинат (DEGA)	III	ац.	200
Диэтиленгликольсукцинат (DEGS)	P, S; II—IV	ац., хлф.	200
Динонилфталат	N; II—IV	ац., хлф.	150
Этиленгликольсукцинат (EGS)	P; II—IV	хлф.	200
Трикрезилфосфат (TCP)	S; II—IV; газы	ац., мет.	125
	Полигликоли [д]		
Карбовакс (Carbowax) 400	N; I—IV	хлф., мет.	125
Карбовакс 1500	N, S; II, III	ац., мет.	200
Карбовакс 4000	II—IV; сахара	ац., мет.	200
Карбовакс 20M	P, S; I—IV	хлф.	250
Юкон (Ucon) HB 280X	I—IV	хлф.	200
Юкон 50 LB 550X	III—V	ац.	200
Юкон 50 HB 2000	II—V	ац., мет.	200
	Амиды		
Халькомид (Hallcomid) M18 [е]	I—III	ац., хлф.	150
Халькомид M180L [ж]	I—III	мет.	150
Версамид (Versamid) 900	N; II—IV	} [з]	350
Версамид 940	N; II—IV		275
	Силиконы [и]		
DC 200 (масло)	P, S; III—IV	тол.	250
DC 550 (масло)	B, N, (0); II—IV; газы	ац., тол.	275
DC 710 (масло)	N, P, (0); IV, V	ац., хлф.	300
SF 96	S; IV, V	тол.	250
SE 30 [к]	N, P, S, (0); II—V; газы	хлф., тол.	350
XE 60 (циан-производное)	N, P, S; II—V	ац.	250

Продолжение

Неподвижная фаза	Применение [а]	Растворитель [б]	Максимальная температура [в], °C
	Другие жидкие фазы		
Бентон (Benton) 34 [л]	IV	бзл.	200
FFAP	S, Si, (0); I—IV	CH_2Cl_2	275
β,β′-Иминодипропионитрил	IV	мет.	100
Жидкие кристаллы [м]	Зависит от конкретной жидкости; см. [20]		
β,β′-Оксидипропионитрил	IV, V	ац., мет.	100
Пористые полимеры (например, порапак; см. табл. 213)			
$AgNO_3$ — бензилцианид [н]	Олефины	мет.	50
Дексил (Dexsil) 300 GC [о]	Высококипящие соединения	бзл., хлф.	500

[а] Анализируемые вещества классифицируются двумя путями. 1) По характеристическому элементу (B, S, Si, P и т. д.); жидкая фаза, используемая для неорганических и металлоорганических соединений, обозначается (0). 2) В соответствии с классификацией Эвелла [14, а]: *класс I* — соединения, образующие протяженные сетки за счет водородных связей (вода, гликоли, аминоспирты, двухосновные кислоты, оксикислоты, полиоксибензолы); *класс II* — соединения, которые содержат атомы, способные образовывать водородную связь (O, F, N), и активный атом водорода (спирты, фенолы, первичные и вторичные амины, жирные кислоты, оксимы, соединения формулы RCN и RNO_2, имеющие активный атом водорода в α-положении, NH_3, HF, N_2H_4, HCN); *класс III* — соединения, которые содержат атомы, способные образовывать водородную связь, но не имеют активного атома водорода (альдегиды, кетоны, сложные и простые эфиры, третичные амины, соединения формулы RNO_2 и RCN, не имеющие активного атома водорода в α-положении); *класс IV* — соединения с активным атомом водорода, но не имеющие атомов, способных образовывать водородную связь (хлорсодержащие углеводороды, некоторые гетероциклические соединения, ароматические углеводороды и олефины); *класс V* — соединения, не обладающие способностью образовывать водородные связи (насыщенные углеводороды, меркаптаны, сульфиды, CS_2, перхлорсоединения). Другие классификационные схемы см. в «Supelco Catalog» (использование индексов Ковача и констант Роршнайдера см. [38]).

[б] Растворители, используемые для приготовления колонок (в некоторых случаях необходимо нагревание): ац. — ацетон, бзл. — бензол, хлф. — хлороформ, мет. — метинол, тол. — толуол.

[в] Максимально допустимая температура колонки.

[г] Полиэфир Крэга.

[д] Полярный, растворимый в воде тип обозначают H или HB, неполярный, нерастворимый в воде — LB.

[е] Диметилстеаринамид.

[ж] Диметилолеинамид.

[з] Смесь хлороформ : бутанол (1 : 1).

[и] DC означает «Dow Corning»; SF — силиконовая жидкость, SE и XE — ненаполненный каучук («General Electric Co»).

[к] По-видимому, это наиболее универсальная из используемых жидких фаз.

[л] Органические производные алюмосиликатных глин; обычно их смешивают со сложными эфирами; разделяют *о*-, *м*- и *п*-изомеры.

[м] Выпускаются фирмами «Aldrich», «Eastman Kodak Co.», «Princeton Organics».

[н] Насыщенные растворы $AgNO_3$ в бензилцианиде, этиленгликоле, глицерине и др.; высокоэффективны при разделении смесей олефинов, включающих *цис*- и *транс*-изомеры. Бензилцианид обладает преимуществами перед гликолями, так как он не гигроскопичен.

[о] Новый поликарборансилоксан [фирма «Olin Corp.». (США)]; рекомендуется для колонок, работающих при высоких температурах.

X. СВЕДЕНИЯ О ФИРМАХ-ИЗГОТОВИТЕЛЯХ

Обширные сведения о фирмах-изготовителях адсорбентов, носителей, реагентов и оборудования для хроматографии ежегодно публикуются в следующих изданиях: «A. C. S. Laboratory Guide» (публикуется журналом «Analytical Chemistry»); «Guide to Scientific Instruments» (публикуется журналом «AAAS, Science»); «International Chromatography Guide» (публикуется журналом «J. Chromatog. Sci.», первоначальное название «J. Gas Chromatog.»).

XI. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теория и практика хроматографии (подробно):
   а) Chromatography, E. Heftmann, Ed., 2nd ed., Reinhold, New York, 1967; б) *Mikeš O.*, Laboratory Handbook of Chromatographic Methods, Van Nostrand, London, 1970; в) *Stock R., Rice C.*, Chromatographic Methods, 2nd ed., Chapman and Hall, London, 1970; г) *Bobbit J. M., Schwarting A. E., Gritter R. J.*, Introduction to Chromatography, Reinhold, New York, 1968 (прекрасный обзор методов колоночной хроматографии, ТСХ и ГЖХ).
2. Результаты новейших исследований по хроматографии публикуются в следующих периодических и серийных изданиях:
   Journal of Chromatography, Chromatographic Rewiews, Gas Chromatography Abstracts (Elsevier, Amsterdam); Separation Science, Advances in Chromatography (Marcel Dekker, New York); Journal of Chromatographic Science (первоначальное название — «Journal of Gas Chromatography»), G. C. Abstract Service (Preston Technical Abstracts, Evanston, Ill.); Analytical Chemistry (A. C. S., Washington, D. C.); Progress in Separation and Purification, Interscience, New York, Vol. 1, 1968; Vol. 2, 1969.
3. *Snyder L. R.*, J. Chromatog., **12**, 488 (1963); Floridin Technical Data and Product Specifications, Floridin Co., New York.
4. *Snyder L. R.*, J. Chromatog., **28**, 300 (1967).
5. *Kiselev A.*, Advan. Chromatog., **4**, 113 (1967); *Hassler J.*, Activated Carbon, Chemical Publishing Co., New York, 1963.
6. *Snyder L. R.*, Principles of Adsorption Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1968, Ch. 7; см. также [1, а, стр. 54—57].
7. Некоторые существенные данные, касающиеся отдельных типов соединений, в частности природных соединений, можно найти в следующих публикациях:
   а) Thin-Layer Chromatography, G. M.-Bèttolo, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1964; б) *Pataki G.*, Techniqes of TLC in Amino Acid and Peptide Chemistry, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Mich., 1968 (издание ФРГ: W. de Gruyter and Co., Berlin, 1966); в) см. [1, б]; г) Более подробно см. *Stahl E.*, TLC. A Laboratory Handbook, Springer-Verlag, New York, 1969; д) Thin Layer Chromatography. Cumulative Bibliography I and II, D. Jänchen, Ed., CAMAG, Muttenz, Switzerland and New Berlin, Wis. (обширная библиография).
8. TLC Visualisation Reagents and Chromatographic Solvents, Eastman Organic Chemicals, Rochester (Kodak Publication № JJ-5) (подробный перечень реагентов для проявления и их возможное применение).
9. Хроматография на бумаге, под ред. И. Хайса и К. Мацека, Изд-во иностр. лит., М., 1962; см. также [1, а—в] и библиографию, приведенную в этих книгах.
10. *Zweig G.*, Paper Chromatography and Electrophoresis, Vol. I: Paper Chromatography, Academic Press, New York, 1967.
11. *Bly D. D.*, Science, **168**, 527 (1970); *Gazes J.*, J. Chem. Educ., **47**, A461, A505 (1970). (Обзоры.)
12. *Determann H.*, Gel Chromatography, Springer-Verlag, New York, 1968.
13. *Flodin P.*, Dextran Gels and their Applications in Gel Filtration, AB Pharmacia, Uppsala, Sweden, 1962; *Determann H.*, Angew. Chem., **76**, 635 (1964); периодически издаваемые рефераты и указатели компаний «Pharmacia» (Sephadex) и «Bio-Rad» (Bio-Gel).
14. а) *Мак-Нейр Г., Бонелли Э.*, Введение в газовую хроматографию, «Мир», М., 1970; б) *Dal Nogare, Juvet R. S., Jr.*, Gas Liquid Chromatography, Interscience, New York, 1963. (Теория и практика ГХ.)
15. *Kováts E.*, Advan. Chromatog., **1**, 229 (1965) (обзор).
   McReynolds W. O., Gas Chromatographic Retention Data, Preston Technical Abstracts, Evanston, Ill., 1966; Compilation of Gas Chromatographic Data, O. E. Schupp, III, J. S. Lewis. Eds., ASTM Publication DS 25a, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (выпуски подготовлены на ЭВМ; значения индексов Ковача для большого количества соединений); ASTM Publication ADM 25A S-1 (Publication Code № 10-025011-39).
16. *Beroza M.*, Accts. Chem. Res., **3**, 33 (1970); *Beroza M., Coad R.*, J. Gas Chromatog., 199 (1966).
17. *Phillips C., Timms P.*, J. Chromatog., **5**, 131 (1961).
18. *Feldman G., Maude M., Windeler A.*, American Laboratory, February 1970, p. 61; *Condal-Bosch L.*, J. Chem. Educ., **41**, A235 (1964); *Pardue H. L., Burke M. F., Barnes J. R.*, J. Chem. Educ., **44**, 694 (1967); *Johnson H. W., Jr.*, Advan. Chromatog., **5**, 175 (1968) (обзор); *Ewing G. W.*, J. Chem. Educ., **49**, A333 (1972) (обзор различных типов лабораторных интеграторов).
19. *Lewis J. S.*, Compilation of Gas Chromatographic Data, ASTM STP № 343, 1963; см. также [1, б; 2; 14, а].

20. *Kelker H., von Schivizhoffen E.*, Advan. Chromatog., **6**, 247 (1968) (использование жидких кристаллов в ГХ).
21. *Whitaker I. R.*, in «Paper Chromatography and Electrophoresis», Vol. 1: Electrophoresis in Stabilizing Media, Academic Press, New York, 1967.
22. *Smith I.*, in «Chromatographic and Electrophoretic Techniques», Vol. II: Zone Electrophoresis, W. Heinmann-Medical Books, London and Interscience, New York, 1960.
23. *Haywood B. J.*, Electrophoresis-Technical Applications. A Bibliography of Abstracts, Ann Arbor-Humphrey Science Publichers, Ann. Arbor, Mich., and London, England, 1969.
24. *Chrambach A., Rodbard D.*, Science, **172**, 440 (1971) (электрофорез на полиакриламидном геле, обзор).
25. Ann N. Y. Acad. Sci., **121**, Art. 2, 305—650 (1964) (электрофорез на гелях).
26. *Parcher J. F.*, J. Chem. Educ., **49**, 472 (1972) (обзор «Retention Volume Theories for Gas Chromatography»).
27. *Loev B., et al.*, Chem. Ind., 15 (1965); 2026 (1967).
28. *Veening H.*, J. Chem. Educ., **47**, A549 (1970).
29. Contemporary Liquid Chromatography, Research Notes, Vol. 11, № 2, Analabs, Inc., New Haven, Conn., 1971.
30. *Kirkland J.*, Modern Practice of Liquid Cromatography, Wiley-Interscience, New York, 1971.
31. *Desty D.*, Advan. Chromatog., **1**, 199 (1965).
32. *Halász I., Heine E.*, Advan. Chromatog., **4**, 207 (1967).
33. Handbook of Sililation, Pierce Chemical Co., Box 117, Rockford, Ill.
34. *Pierce A. E.*, Sililation of Organic Compounds, Pierce Chem. Co., 1970.
35. *Brooks C., Maclean I.*, J. Chromatog. Sci., **9**, 18 (1971).
36. *Dietz W.*, J. Gas Chromatog., **5**, 68 (1967).
37. *Karmen A.*, Advan. Chromatog., **2**, 293 (1966).
38. *Rohrschneider L.*, Advan. Chromatog., **4**, 333 (1967).

7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА

I. СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В лабораторной практике часто возникает необходимость собирать аппаратуру для эксперимента из сотен различных типов материалов. При создании лабораторных установок иногда приходится использовать даже необработанные материалы и требуется, в частности, механическая обработка металлов или проведение стеклодувных работ. Однако чаще всего имеют дело с готовыми к применению материалами, выпускаемыми промышленностью, и для того, чтобы собрать прибор, может оказаться достаточно самых простых операций, как, например, соединение двух стеклянных шлифов. Совершенно очевидно, что в каждом из двух указанных случаев необходимо иметь представление о некоторых наиболее важных свойствах материалов, используемых в лабораторной практике. Именно с этой целью в справочник включен настоящий раздел. Большое количество дополнительной информации можно получить из целого ряда пособий и руководств по технике проведения лабораторного эксперимента. Несколько наиболее важных из них включено в список литературы в разд. I.К [1—8]; особенно полезна книга Браннера и Бэтцера [17], в которой приведено большое количество данных о свойствах различных материалов, и в особенности материалов, используемых в вакуумной технике*.

I.А. СТЕКЛО

Стекло, несомненно, наиболее распространенный лабораторный материал, что обусловлено его универсальностью и превосходной химической стойкостью. Техника стеклодувных работ подробно описана в книге [9]. Детальные сведения о свойствах стекол можно найти в [10]. Оптические свойства некоторых стекол рассмотрены в разд. III.Б гл. 4 настоящего справочника.

При работе с легкоплавкими стеклами, характеризующимися высокими значениями коэффициента термического расширения, необходимо добиваться очень медленного нагревания и охлаждения. Почти вся лабораторная посуда, однако, изготавливается из боросиликатного стекла, которое можно нагревать и охлаждать очень быстро при условии, что в стекле отсутствуют трещины и сильные напряжения. Боросиликатные стекла легко отличить от других сортов погружением чистого сухого кусочка стекла в смесь метанола и бензола в соотношении 16 : 84 (по весу); поскольку показатель преломления этой смеси имеет то же значение, что и показатель преломления боросиликатного стекла (1,474), это стекло в такой среде практически невидимо.

---

* Непосредственное отношение к технике эксперимента имеет лабораторное оборудование. В США поставщиками менее распространенного и уникального оборудования являются фирмы «Brookstone Co. (Dept. C.)» и «National Camera (Dept. JSB)».

I.A.1. Свойства некоторых стекол, выпускаемых промышленностью

Данные, приведенные в табл. 215, заимствованы из различных каталогов и источников [5, 10]. Следует заметить, однако, что различие в технологии производства одного и того же сорта стекла может привести к некоторым отличиям в составе и соответственно свойствах стекла.

Таблица 215

Свойства	Известково-натриевые стекла (легкоплавкие; оптические; марки «ТЕКК», «ЕХАХ»)	Боросиликатные стекла [кимакс (Kimax), пирекс]	96% двуокиси кремния [викор (Vicor)]	Плавленый кварц
Температура закалки, °С [а]	480	510	820	1020
Температура отжига, °С [б]	520	550	910	1120
Температура размягчения, °С [в]	700	820	1500	1710
Рабочая температура, °С [г]	1010	1245		
(Линейный коэффициент термического расширения) · 10^6 · град$^{-1}$ [д]	9,3	3,3	0,8	0,6
Показатель преломления n_D	1,52	1,474	1,458	1,54
Плотность, г/см^3	2,5	2,23	2,18	2,65

[а] Температура, при которой напряжения в стекле спадают через 4 ч.
[б] Температура, при которой напряжения в стекле спадают в течение 15 мин.
[в] Температура, при которой стекло очень быстро деформируется (становится «податливым»).
[г] Температура, при которой стекло легко обрабатывать большинством обычных стеклодувных методов.
[д] В интервале температур 0—300 °С.

Существует несколько типов специальных стекол, например пирокерам (Pirocerarn) (используется в нагревательных плитках и для проведения работ, требующих очень высоких температур) и корекс (COREX) (усиленное стекло, используемое для изготовления небьющихся пипеток и другой посуды); оба сорта стекла выпускает фирма «Corning Glass Works»; стекло, стойкое к действию щелочей (с низким содержанием B_2O_3; отличается высокой стойкостью к действию щелочей и кислот), и «низкоактиничное» стекло (прозрачное для света вне видимой области спектра). Свойства стеклянных фильтров описаны в разд. III.Д гл. 5.

I.A.2. Шлифы, краны и пробки

Для того чтобы обеспечить взаимозаменяемость отдельных частей соединений (шлифов, кранов и пробок), Национальное бюро стандартов США установило стандарты * на конические и сферические шлифы, пробки и краны. Параметры стандартных шлифов [11] указаны в табл. 216 и 217 и в тексте. Для разъединения «заклинивших» шлифов рекомендуется следующий метод: готовят раствор из 10 частей хлораль-

* В СССР введены стандартные конические шлифы (нормальные шлифы), конусность которых принята равной 1 : 10. Номер шлифа определяется наибольшим диаметром шлифованной зоны: 7,5; 10; 14,5; 29; 45. — *Прим. перев.*

гидрата, 5 частей глицерина, 5 частей воды и 3 частей концентрированной соляной кислоты; раствор наносят на шлиф или шлиф погружают в раствор и оставляют стоять.

а. Конические шлифы

Для конических шлифов указывают два размера: *A* (мм) — наибольший диаметр шлифованной зоны; *B* (мм) — приблизительная длина шлифованной зоны (табл. 216).

Таблица 216

Конические шлифы

Притертые по всей длине		Укороченные		Средней длины	
размер *A/B*	приблизительный диаметр более узкого конца, мм	размер *A/B*	приблизительный диаметр более узкого конца, мм	размер *A/B*	приблизительный диаметр более узкого конца, мм
7/25	5,0	5/8	4,2	5/12	3,8
10/30	7,0	7/10	6,5	7/15	6,0
12/30	9,5	10/7	9,3	10/18	8,2
14/35	11,0	10/10	9,0	12/18	10,7
19/38	15,0	12/10	11,5	14/20	12,5
24/40	20,0	14/10	13,5	19/22	16,6
29/42	25,0	19/10	17,8	24/25	21,5
34/45	30,0	24/12	22,8	29/26	26,6
40/50	35,0	29/12	28,0	34/28	31,7
45/50	40,0	34/12	33,3	40/35	36,5
50/50	45,0	40/12	38,8		
55/50	50,0	45/12	43,8		
60/50	55,0	50/12	48,8		
71/60	65,0	55/12	53,8		
103/60	97,0	60/12	58,8		
		71/15	69,5		

б. Сферические шлифы

Для сферических шлифов указывают два размера: *A* (мм) — внешний диаметр шаровой части шлифа; *B* (мм) — внутренний диаметр трубки шлифа. Далее приведены размеры стандартных шлифов (*A/B*):

7/1; 12/1; 12/1,5; 12/2; 12/3; 12/5; 18/7; 18/9; 28/12; 28/15; 35/20; 35/25; 40/25; 50/30; 65/40; 75/50; 102/75

в. Конические притертые краны

Для конических кранов указывают один размер — диаметр (мм) отверстия в пробке крана (номер крана):

Номер крана с одним прямым проходным отверстием	1-М	1	1,5	2	3	4	5	6	7	10
Диаметр пробки на уровне центральной оси отверстия, мм	7	12	12	12	17	17	20	20	25	35

[Для кранов с одним (двухходовые краны) и двумя (трехходовые краны) наклонными проходными отверстями, так же как и для кранов с прямым проходным отверстием, указывают один размер, соответствующий величине диаметра (мм) отверстия в пробке крана: 1; 1,5; 2; 3; 4].

г. Конические притертые пробки

Для конических пробок указывают один размер: наибольший диаметр (мм) шлифованной зоны. Размеры стандартных пробок приведены в табл. 217. При необходимости стандартными коническими шлифами можно заменять пробки склянок для реактивов (Reagent Bottle Stoppers), но не пробки для колб (Flask Stoppers).

Таблица 217

Пробки склянок для реактивов («Reagent Bottle Stoppers»)		Пробки для колб («Flask Stoppers»)	
Номер	Длина шлифованной зоны, мм	Номер	Длина шлифованной зоны, мм
14	20±1,5	8	10,0±1,0
19	22±1,5	9	14,0±1,0
24	30±2,0	13	14,0±1,0
29	35±2,0	16	15,0±1,0
34	40±2,0	19	17,0±1,0
45	47±2,0	22	20,0±1,5
		27	21,5±1,5
		32	21,5±1,5
		38	30,0±2,0

I.A.3. Соединение стекла с металлом

В ряде случаев стекло можно соединять с другими материалами с помощью обычного клея или эпоксидного клея-цемента (см. ниже). Для пайки стекла с металлом можно использовать также стеклоприпои (см., например, [12]). Обычно с этой целью применяют один из двух типов низкоплавких стекол с высоким содержанием свинца. Первый представляет собой термореактивные стекла или стекла, склонные к расстекловыванию [пирокерамцемент (Pyroceramcement) фирмы «Corning Glass Works»]. Эти стекла плавятся в интервале температур 350—650 °C и отверждаются при температурах от 400 до 750 °C, переходя в кристаллическое состояние и образуя непрозрачные, герметичные, прочные соединения. Такие стекла поступают в продажу в виде порошков и могут применяться как суспензии в летучих жидкостях, которые в процессе нанесения выгорают. Второй тип стеклоприпоев — термопластичные стекла с достаточно низкой температурой плавления, позволяющие получать необходимое соединение без плавления и разрушения припаиваемого участка стекла. Такие соединения зачастую прозрачны. Оба типа стеклоприпоев дают возможность соединять металлы и с боросиликатными, и с мягкими стеклами. Конечно, следует принимать во внимание величину коэффициента термического расширения металла: он

должен отличаться от коэффициента расширения стекла менее чем на $5\cdot10^{-4}$ (°C)$^{-1}$ в рабочем диапазоне температур (как правило, в интервале от температуры образования соединения до комнатной температуры). Другими словами, величина произведения $\Delta E\cdot\Delta T$ должна составлять менее $5\cdot10^{-4}$ [ΔE — разность коэффициентов расширения двух соединяемых материалов в (°C)$^{-1}$, ΔT — рабочий диапазон температур]. Коэффициенты термического расширения некоторых часто используемых металлов приведены в табл. 222. Разумеется, можно припаивать стекло к металлу, используя переходы от одних стекол к другим с постепенным изменением коэффициента термического расширения.

Можно также использовать и обычную пайку к предварительно нанесенной на стекло тонкой пленке металла. Один из таких методов [13] состоит в следующем: стекло погружают в раствор платинохлористоводородной кислоты ($H_2PtCl_6\cdot6H_2O$), получаемый смешиванием 0,2 г кислоты, 5 мл этанола, 5 мл диэтилового эфира и 4—5 капель скипидара. Жидкость затем выжигают, получая на стекле тонкую пленку платины, к которой далее можно припаивать необходимый металл. При тщательном выполнении всех операций удается получить газонепроницаемое соединение. Разумеется, и в этом случае следует придерживаться указанных выше рекомендаций относительно коэффициентов расширения используемых материалов.

Отметим, что медь [коэффициент расширения $16,8\cdot10^{-6}$ (°C)$^{-1}$] можно соединять с любыми стеклами благодаря ее очень высокой пластичности. Некоторые сплавы обладают коэффициентами расширения, близкими к коэффициентам расширения стекол, например ковар (Kovar, фирма «Westinghouse Electric Co.») и фернико (Fernico, фирма «General Electric Co.») — сплавы Ni, Co и Fe; силмет (Sealmet, фирма «Higrade Sylvania Corp.») и думет (Dumet) — медь, покрытая сплавом Ni — Fe. Более подробно см. [9, стр. 175].

I.Б. ПЛАСТМАССЫ

Производимые промышленностью пластмассы обладают почти неограниченным разнообразием свойств, и каждый тип пластмасс, конечно, имеет свои достоинства и недостатки. Однако пластмассы, как правило, не так прочны, как металлы, не обладают такой устойчивостью к действию химических агентов, как стекло, и могут использоваться лишь при сравнительно низких температурах. С другой стороны, эти недостатки присущи далеко не всем типам пластмасс, и поэтому они становятся все более и более важными конструкционными материалами. В табл. 218, 219 приведена лишь небольшая часть пластмасс, производимых в промышленных масштабах; тем не менее этот перечень охватывает большинство материалов, обычно используемых в лаборатории.

I.В. КАУЧУКИ

В настоящее время известно большое количество разнообразных типов каучуков, что позволяет выбрать материал с любым необходимым комплексом свойств. Кроме того, промышленность выпускает каучуки для специальных целей. В табл. 220 приведены некоторые свойства ряда часто используемых натуральных и синтетических каучуков; эти данные могут быть полезными при выборе материала, наиболее подходящего для данной конкретной цели.

I.Б.1. Свойства наиболее часто используемых пластмасс (табл. 218)

Таблица 218

Пластмассы	Состав (исходный мономер)	Рабочий диапазон температур (верхний предел), °С	Прозрачность	Гибкость	Способность к переработке	Предел прочности при растяжении, кгс/см²	Другие свойства
Кель-F (фирма „3M Company")	Хлортрифторэтилен	От —200 до +200	Прозрачный	Хорошая	Хорошая	322—400	Обладает почти такой же химической стойкостью, как тефлон, но дороже
Найлон	Различные полиамиды	150	Непрозрачный	Жесткий	»	700—840	Жесткий; устойчив к истиранию; устойчив к действию слабых кислот и сильных щелочей, неустойчив к действию окисляющих агентов
Плексиглас [акрилан; люцит (Lucite); перспекс (Perspex) (Англия)]	Метилметакрилат	70	Прозрачный	»	»		Кусочки плексигласа можно склеивать с помощью трихлорэтилена; обладает хорошими диэлектрическими и оптическими свойствами
Поликарбонаты [например, лексан (Lexan)]	Карболаты 2,2-*бис*-(4-оксифенил)пропана и бисфенолов сходного строения	От —70 до 135	То же	»		630—735	Обладают высокой ударной вязкостью и весьма высокой жесткостью. При выборе моющих растворов для изделий из этих полимеров следует учитывать их чувствительность к действию веществ основного характера
Полиэтилен (низкой плотности)	C_2H_4	От —100 до 80	Просвечивает	Очень высокая	Плохая	98—175	Полиэтилен низкой плотности; используется, например, для изготовления промывалок (при сжатии которых их содержимое вытекает)

Полиэтилен (высокой плотности)	C_2H_4	От −100 до 120	Непрозрачный	Жесткий	Прекрасная	200—280	Обладает меньшей проницаемостью для O_2, чем обычный полиэтилен
Полипропилен	C_3H_6	От −30 до 135	Просвечивает	»	»	350	Более твердый и жесткий, чем полиэтилен
Полистирол (пенополистирол)	$C_6H_5C_2H_3$	75	Прозрачный	»	»	350—560	Можно приготовить образцы, инертные к биологическим воздействиям
Тефлон FEP (фирма «Du Pont»)	Фторированный сополимер этилена с пропиленом	От −270 до 205	Просвечивает	Очень высокая	Хорошая	190—220	Отличие тефлона FEP от тефлона TFE заключается только в том, что первый легче формуется и менее термостоек, чем второй
Тефлон TFE (фирма «Du Pont»)	Тетрафторэтилен	От −265 до 315	Непрозрачный	То же	»	175—245	Обладает высокой химической стойкостью; поверхность легко очищается. Имеет очень низкий коэффициент трения и прекрасную износостойкость, но легко царапается. Вследствие химической инертности тефлон практически невозможно связывать с другими материалами
Тефзел (Tefzel) (фирма «Du Pont»)	Близкий аналог тефлона	180	Просвечивает	Средняя	»	455	
TPX (прозрачный полимер X) [«Imperial Chemicals» (Англия)]	4-Метил-1-пентен	От 0 до 180	Прозрачный	Жесткий		280	Обладает высокой проницаемостью для O_2
Тайгон [саран (Saran)] (фирма «Norton Plastics»)	Поливинилхлорид (ПВХ)	75	То же	Очень высокая		70—245 (210—350)	Трубки из тайгона содержат пластификаторы, которые растворяются в большинстве растворителей
Тирил (Tyril) (фирма «Dow Chemical»)	Сополимер стирола и акрилонитрила	80	»	Жесткий			

I.Б.2. Химическая стойкость пластмасс (табл. 219)

Таблица 219 [а]

	Кель-F	Плексиглас	Поликарбонаты	Полиэтилен	Полипропилен	Полистирол	Тефлон	TPX	Тайгон	Тирил
Альдегиды	ОВ	НР	Н/Х	Х	Х	НР	ОВ	Х	Н/Х	Н/Х
Амины	ОВ	НР	НР	Х	Х	Х	ОВ	Х	НР	Х
Вода	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
Диметилсульфоксид	ОВ	НР	НР	ОВ	ОВ	НР	ОВ	ОВ	НР	НР
Кетоны	ОВ	НР	НР	Х	Х	НР	ОВ	Х	НР	НР
Кислоты неорганические	ОВ	Н/Х [б]	ОВ	ОВ	ОВ	НР	ОВ	ОВ	Х	ОВ
Кислоты органические	ОВ	Х [б]	Х	ОВ	ОВ	Х	ОВ	ОВ	Х	ОВ
Масла растительные	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	Х	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
Масла смазочные	ОВ	ОВ	Х	ОВ	ОВ	Х	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
Масла эфирные	ОВ	Н	Х	Х	Х	НР	ОВ	ОВ	ОВ	Х
Основания	ОВ	Н/Х [б]	НР	ОВ	ОВ	Х	ОВ	Х	НР	Н
Силиконы	ОВ	Х	ОВ	Х	ОВ	Х	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
Соли	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ	Х	Х
Спирты	ОВ	ОВ	Х	ОВ	ОВ	Х	ОВ	ОВ	ОВ	ОВ
Углеводороды алифатические	ОВ	Н	Н	Х	Х	НР	ОВ	ОВ	Х	Х
Углеводороды ароматические или галогензамещенные	ОВ	НР	НР	Х	Х	НР	ОВ	Х	Н	ОВ
								НР	НР	НР
Эфиры простые	ОВ	НР	Н	Х	Х	Н	ОВ	Х	Н	НР
Эфиры сложные	ОВ	НР	НР	ОВ	Х	НР	ОВ	ОВ	Н	НР

[а] ОВ — очень высокая; Х — хорошая; Н — низкая; НР — указанные агенты *не рекомендуется* использовать при работе с данным полимером.
[б] Подвержены действию кислот-окислителей, сильных щелочей и муравьиной кислоты.

Таблица 220

Тип каучука	Удельный вес	Предел прочности при растяжении, кгс/см²	Твердость по Шору [a]	Максимальная температура, при которой каучук можно использовать длительное время, °C	Влияние солнечного излучения
IIR (бутилкаучук, GR-1)	0,91	160—210	40—70	120—150	Не влияет
NR (НК, натуральный каучук)	0,93	210—315	20—100	80	Вызывает старение
Эбонит	1,2—1,95	280—700	65—95	100	
CR (неопрен, GR-M)	1,25	140—245	30—90	120	Не влияет
SBR (бутадиенстирольный, Buna S)	0,94	110—260	35—90	80	Вызывает старение
NBR (бутадиеннитрильный, Buna N)	0,99	35—280	40—90	120	Небольшое
Полисульфидный (тиокол ST)	1,35	50—87	50—80	100	Не влияет
Силиконовый (высокотемпературный)		49—56	45—65	300	Не влияет
Фторэластомеры [витон (Viton) A]	1,85	140—210	60—95	260	Не влияет
Полиизопрен	0,93	140—210	40—80	80	Вызывает старение
Полибутадиен	0,94	175	45—80	80	Вызывает старение

[a] Твердость по Шору определяется высотой отскока копра с алмазным наконечником и сравнивается с эталонной величиной для высокоуглеродистой стали (для которой плотность по Шору принята равной 100).

Таблица 221

№	Вязкость	Температура воспламенения, °C	Рабочий интервал температур, °C	Удельный вес (при 25° C)	Температурный коэффициент вязкости [a]	Примечания
200	50	280	От −45 до 200	0,96	0,59	Выпускаются с вязкостью от 0,65 до 60 000 сСт
	350	315	От −50 до 200	0,97	0,62	
330	50	290	От −80 до 200	0,97	0,57	Обладает прекрасными диэлектрическими свойствами
510	100	275	От −50 до 220	0,99	0,62	Выпускаются с вязкостью от 50 до 500 сСт
	1000	275	От −50 до 250	0,99	0,63	
550	100—150	300	От −40 до 220	1,07	0,76	
555	10—30	120	От −35 до 100	1,06		Смешивается с многими органическими растворителями
710	475—525	300	От −15 до 220	1,10	0,84	

[a] За 1 принято отношение величины вязкости при 99° C к соответствующей величине при 37,8° C.

I.Г. СИЛИКОНОВЫЕ МАСЛА

Силиконовые масла фирмы «Dow Corning» относятся к числу жидкостей, наиболее часто используемых для масляных бань, диффузионных насосов, смазок и других целей. В табл. 221 представлены некоторые свойства поступающих в продажу силиконовых масел фирмы «Dow Corning». Фирма выпускает масла с вязкостью от 0,65 до 100 000 сСт. Большинство этих масел растворимо в углеводородах, хлорсодержащих растворителях и ароматических соединениях. Данные табл. 221 взяты из публикаций фирмы «Dow Corning». Приведенные рабочие температурные интервалы учитывают летучесть, температуру воспламенения и температуру замерзания или застывания масел. Вязкость указана в сантистоксах при 25 °С.

I.Д. МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

Металлы относятся к числу наиболее прочных и долговечных конструкционных материалов. Как правило, они устойчивы к действию высоких температур (1000 °С и выше). Превосходные теплопроводность и электрическая проводимость являются весьма ценными свойствами металлов, однако в определенных условиях могут быть и недостатками. Металлы и сплавы обладают разнообразными свойствами, зависящими от метода их получения. Свойства, указанные в табл. 222, относятся к материалам, получаемым наиболее распространенным методом. Данные таблицы заимствованы из различных источников, в том числе [5, 13, 14].

I.Е. ПРИПОИ И ФЛЮСЫ [14, 17, 18]

Для *мягких припоев* обычно используют сплавы олова и свинца; с их помощью паяют относительно низкоплавкие металлы (цветные металлы), применяя горелку или паяльник. При пайке *твердыми припоями* (серебро, составные твердые припои) используют горелку. В качестве флюсов при пайке мягкими припоями применяют смеси NH_4Cl—$ZnCl_2$ в виде водных растворов или пасты в вазелине; в электротехнике используют спиртовые растворы различных смол, канифоль, заключенную внутрь припоя, и т. п., так как обычные флюсы обладают кислотными свойствами и могут повредить обрабатываемую поверхность. При пайке твердыми припоями используют флюсы, содержащие буру и борную кислоту, а также другие составы. Большинство флюсов разрушает окисные пленки на поверхности спаиваемых металлов и предохраняет припой и поверхность металла от окисления при нагревании.

Интервалы температур плавления припоев, приведенные в табл. 223 и 224, соответствуют области перехода сплава из полностью твердого (солидус) в полностью жидкое состояние (ликвидус); эвтектические сплавы характеризуются составом, при котором жидкая и твердая фазы существуют одновременно при одной и той же температуре. Для получения вакуумноплотных соединений рекомендуется использовать сплавы с узким интервалом температур плавления.

Многие из перечисленных в табл. 223 и 224 припоев обычно содержат небольшие количества ($\leqslant 1\%$) таких элементов, как Sb, Cu, Bi, однако здесь приведено лишь процентное содержание основных компонентов. При пайке алюминия пригоден сплав, содержащий 60% Sn и 40% Zn.

Таблица 222

Вещество	Т. пл., °С	Плотность	Твердость по Бринеллю [а]	Предел прочности при растяжении, кгс/см²	Линейный коэффициент термического расширения [б] 10^{-6} (°С)$^{-1}$	Свариваемость	Примечания
Алюминий	660	2,7	16	600	26,7	Плохая	Неустойчив к действию сильных оснований
Дюралюминий [в]	~540	2,9	125	6 200	26		Не корродирует под действием кислот и морской воды
Железо, литье	~1 200	~7,5		1 050—1 250	10,6 (при 40 °С)	Очень хорошая	Не устойчиво к действию химических агентов; легко ржавеет
Железо деформируемое	1 510	7,7		50—3 150	11,4 (при 0—100 °С)		
Золото	1 063	19,3		2 500			Высокая химическая стойкость
Инвар [г]	1 495	8,0			0,9 (при 20 °С)		Очень низкий коэффициент термического расширения
Инконель [д]							Высокая химическая стойкость; используется при высоких температурах
Латунь (67% Cu, 33% Zn)	940	8,4	145	4 700	20,2	Очень хорошая	Легко паяется мягкими и серебряными припоями
Медь	1 082	8,5		2 300	17,8	Очень хорошая	Легко паяется
Монель (67% Ni, 33% Cu)	~1 350	~8,8	130—300	5 250—12 000	15	Хорошая	Высокая химическая стойкость, в частности к действию кислот и фтора
Никель	1 455	8,9	110—300	5 250—12 000	14	Хорошая	Стоек к действию сильных щелочей HCl, H_2SO_4

Нихром [е]							Используется для изготовления нитей в лампах накаливания
Пермаллой [ж]							Необычные магнитные свойства
Платина	1 773	21,5	64	3 400	8,99 (при 40 °C)		Высокая химическая стойкость
Серебро	961	10,5		2 800	18,8 (при 20 °C)		Высокая химическая стойкость, особенно к действию кислот
Свинец	327	11,3	~6	210	29 (при 18—100 °C)	Хорошая	
Сталь мягкая	1 430	7,8		3 500—4 200		Хорошая	Неустойчива к действию химических агентов; легко ржавеет
Сталь коррозионностойкая	~1 500	~7,8	500	$(17,5—21) \cdot 10^3$	17—20	Зависит от способа производства	Высокая конструкционная прочность
Сталь углеродистая	1 430	7,8	400	$14 \cdot 10^3$	10,5 (при 0—100 °C)	Хорошо сваривается	Неустойчива к действию химических агентов; легко ржавеет

[а] В соответствии с [15] твердость по Бринеллю определяют следующим образом: Твердый шарик диаметром D (мм) вдавливают в поверхность металла под действием груза весом W (кгс) и измеряют диаметр d (мм) образующегося отпечатка. Далее твердость по Бринеллю (Bhn) вычисляют по следующей формуле:

$$\mathrm{Bhn} = \frac{W}{\text{площадь отпечатка}} = \frac{2W}{\pi D\left(D - \sqrt{D^2 - d^2}\right)} \quad (\text{в кгс/мм}^2).$$

[б] В интервале температур от 0 до 300 °C (в скобках указан другой температурный диапазон или другая температура, при которых проводили определение).

[в] Долговечный алюминиевый сплав, содержащий 4% Cu, 0,5% Mg, 0,25—1,0% Mn и небольшие количества Fe и Si.

[г] Сплав, содержащий 36% Ni, 64% стали (с 0,2% углерода); используется для изготовления точных измерительных инструментов.

[д] Сплав, содержащий 78% Ni, 15 % Cr, 6% Fe.

[е] Сплав, содержащий 60% Ni, 24% Fe, 16% Cr, 0,1% C; удельное электрическое сопротивление 113 мкОм·см при 0° C.

[ж] Сплав железа и более 30% Ni. Характеризуется высокими значениями магнитной проницаемости и удельного электрического сопротивления.

I.E.1. Мягкие припои (табл. 223)

Таблица 223

Тип припоя	Состав, %		Интервал температур плавления, °С
	свинец	олово	
—	100	—	327
Свинцовый	70 [а]	30	177—260
Мягкий	60 [б]	40	177—238
Обычный	50 [в]	50	177—216
Эвтектический	38 [г]	62	183
—	—	100	232

Марки оловянно-свинцовых припоев, принятые в СССР: [а] ПОС-30; [б] ПОС-40; [в] ПОС-50; [г] ПОС-61. — *Прим. перев.*

I.E.2. Твердые припои

К числу твердых припоев относятся латунные и серебряные. В состав первых входят главным образом Cu и Zn, вторые содержат преимущественно Ag, Cu и Zn. Более подробную информацию можно получить из бюллетеней и каталогов фирмы «Handy and Harman Brazing Products». Характеристика некоторых твердых припоев дана в табл. 224; приведенные в ней данные заимствованы из [17].

Таблица 224

Состав, %				Интервал температур плавления, °С	Примечания
Ag	Cu	Zn	другие элементы		
—	100	—	—	1082	
—	45—55	55—45	—	854—882	Обычные твердые припои
—	50	47—45	3—5 Sn	857—882	Обычные твердые припои
72	28		—	779	Применяется для пайки меди с медью, для коррозионностойкой стали и инконеля
60	30	—	10 Sn	600—715	Твердый и прочный припой; используется при пайке черных и цветных металлов
50	34	16	—	693—774	
50	15,5	16,5	18 Cd	620—636	Обладает хорошей текучестью; используется при пайке черных и цветных металлов
15	80	—	5 P	641—704	Используется главным образом при пайке Cu и сплавов Cu, но также и Mo, W и Ag; образует хрупкие спаи с черными металлами
10	52	38	—	821—871	

I.Ж. КЛЕИ

Одним из наиболее распространенных методов соединения различных материалов друг с другом является обычное склеивание. В этом разделе приведены лишь самые общие замечания, относящиеся к наи-

более употребительным из разнообразных типов клеев, выпускаемых в настоящее время. Более конкретную информацию можно найти в [16].

Белый клей. По-видимому, это наиболее широко используемый тип клея, отчасти из-за того, что он дешев и прост в применении (например, клей Элмера). Клей прекрасно склеивает почти все пористые материалы, такие, как, дерево, бумага и кожа. Он нетоксичен, не воспламеняется и образует соединения, зачастую более прочные, чем склеиваемые им материалы. Клей довольно чувствителен к длительному действию воды.

Эпоксидные клеи. Представляют собой обширный класс клеев, способных склеивать практически любые материалы, за исключением полимеров типа полиэтилена, поливинилхлорида и каучуков (натурального каучука, бутилкаучука). Эпоксидные клеи состоят из двух компонентов: эпоксидной смолы и отвердителя. При смешивании компонентов клей отверждается, образуя прочное, жесткое соединение. Соединения, получаемые на этих клеях, отличаются высокой химической стойкостью, очень низким остаточным давлением паров, самой различной теплопроводностью и высокой термостойкостью (более 250 °С). Из числа выпускаемых в США эпоксидных клеев можно отметить «Bipax» (фирма «TRA-CON»), «Epoxy-Patch Kit» (фирма «Hysol Division, The Dexter Corp.»; клеевое соединение характеризуется высокой стабильностью при эксплуатации в вакууме, а также в течение длительного времени; высокоинертно); «Duro Epoxy» (фирма «Woodhill Chemical Corp.»). Более подробно см. [20] (ср. [19]).

Силиконовые каучуки, вулканизующиеся при комнатной температуре. К этой категории клеев относятся жидкости или пасты, которые вулканизуются с образованием прочных, долговечных силиконовых каучуков, используемых для герметизации, склеивания, капсулирования и формования. Они выпускаются в виде одно- или двухкомпонентных составов. Однокомпонентные силиконы образуют клеевые соединения, обладающие эластичностью при —120 °С и термостойкостью вплоть до 300 °С. Они хорошо склеивают большинство материалов, за исключением некоторых каучуков и гибких пластмасс. Время отверждения зависит от толщины слоя клея и составляет 2—3 суток, однако максимальная прочность клеевого соединения достигается за более длительный промежуток времени. Силиконовые клеи производят, в частности, фирмы «Dow Corning» и «General Electric, Silicone Product Department».

Натриевый силикатный клей «Sauereisen». Фирма «Sauereisen Cement Co.» производит большое количество весьма универсальных керамцементов. Например, паста «Sauereisen No. 1» представляет собой клей, устойчивый к действию кислот (за исключением HF), большинства растворителей и высоких температур (вплоть до 1100 °С). Клей склеивает стекло, фарфор, металлы, асбест, дерево и другие материалы и затвердевает в неглазурованную фарфоровую массу без обжига.

Контактные клеи-цементы. Представляют собой клеи, отверждающиеся за очень короткий промежуток времени; склеивают практически любые материалы (за исключением металлической меди); используются для срочных работ и в тех случаях, когда при склеивании материалов их нельзя скреплять под давлением. Следует помнить, что соединения, получаемые на этих клеях, не могут выдерживать большие нагрузки; кроме того, некоторые клеи-цементы повреждают пластмассы. Из числа выпускаемых клеев-цементов можно отметить следующие марки: «Duro Plastic Contact Cement», «Mr. Fix Contact Cement», «Weldwood All Purpose Contact Cement».

Цианакрилатные клеи. Слой цианакрилата (например, такого, как «Eastman 910»), находящийся между двумя склеиваемыми поверхностями, при сжатии полимеризуется и быстро отверждается. Клей весьма универсален, легко прилипает к коже, но не токсичен. Клеевое соединение, полученное на клее «Permabond» (фирма «Laboratory Supplies Co.»), растворяется в ацетоне, диметилформамиде и нитрометане. Новый цианакрилатный клей «Zipbond» (фирма «Instrument Division of Tescom Corp.») отверждается в течение 1 мин (без применения нагревания или давления) и склеивает большинство материалов.

Клей-цемент из глицерина и глёта. Используется для склеивания стекла с металлами. Клей получают следующим образом: в ступке растирают PbO (260 г) и добавляют глицерин (67 см^3 глицерина и 33 см^3 воды). Смесь можно использовать как замазку; она отверждается в течение 1 суток.

Другие клеи. Различные клеи специального назначения — кислотостойкий цемент, цемент Хотинского (смесь шеллака и соснового дегтя; используется как герметик) и цемент на основе окиси меди (склеивает металл с металлом или стеклом) описаны в старых изданиях «Handbook of Chemistry and Physics» (см., например, 37-е издание) в разделе «Arts and Recipes». Среди клеев общего назначения следует отметить «Duco» (фирмы «Du Pont») — один из наиболее широко используемых клеев, особенно удобен для склеивания пластмасс.

I.3. СМАЗКИ ДЛЯ КРАНОВ И ПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В лабораторной технике используют разнообразные смазки, масла и воски, выпускаемые рядом фирм (например, «Fisher Scientific», «Curtin», «A. H. Thomas» и др.). В табл. 225—227 приведены свойства наиболее часто используемых в лаборатории материалов такого рода. Более подробную информацию см. в [17].

I.3.1. Смазки (табл. 225)

Большинство смазок нерастворимо в воде и инертно по отношению к обычным химическим агентам; наиболее инертны смазки на основе фторсодержащих углеводородов. Силиконовые и другие смазки выщелачиваются со шлифов при длительном контакте с углеводородами и простыми эфирами и разлагаются под действием УФ-облучения. Смазки можно использовать для уплотнения эластомерных прокладок круглого сечения и в качестве герметиков для стекла.

Помимо смазок, перечисленных в табл. 225, можно отметить следующие: «Versilubes» (можно использовать при температурах от —73 до 230 °С), «Insulgreases» (неконсистентная смазка с хорошими диэлектрическими свойствами; используется при температурах от —70 до 200 °С) и смазки общего назначения «General Purpose Compounds» (предохраняющие от коррозии, поглощающие тепло). (Все эти продукты выпускает фирма «General Electric, Silicone Products Department».) «Fluoro-Glide» — коллоидный тефлон (выпускается в виде аэрозоля, используется для нанесения смазывающей тефлоновой пленки распылением). Известны также две новые смазки типа апиезон (Apiezon) AP 100 (температура размягчения 30 °С; используется при работе с высоким вакуумом) и AP 101 (температура размягчения 185 °С; используется при работе с умеренным вакуумом); эти смазки предохраняют шлифы от «заедания». Смазки обладают высокой стойкостью, не выщелачиваются в агрессивных средах и легко удаляются водными растворами моющих препаратов.

Таблица 225

Тип смазки [а]	Т. пл., °С	Давление паров при комнатной температуре, мм рт. ст.	Рекомендуемый рабочий диапазон температур, °С		Примечания
			для кранов	для других целей	
Апиезон (Apiezon) H	[б]	10^{-9}	5—150	От —15 до 250	[в]
Апиезон L	47	10^{-11}	10—30	10—30	[г]
Апиезон M	44	10^{-8}	10—30	10—30	Применяется для различных целей [г]
Апиезон N	43	10^{-9}	10—30	10—30	Используется для смазки кранов [в]
Апиезон T	125	10^{-8}	10—80	0—120	[в]
Целлогриз (Cello-Grease)	120				Более тяжелая и темнее, чем целлосил (Cello-Seal); используется при работе с высоким вакуумом; фирма «Fisher Scientific»
Целлосил (Cello-Seal)	100				Образует газонепроницаемое соединение между стеклом и каучуковой трубкой; покрытие с внешней стороны каучуковой трубки препятствует диффузии; фирма «Fisher Scientific»
DC (силикон) [д]		$< 10^{-5}$			Обладает постоянной вязкостью при температурах от —40 до 200 °С
DC (высоковакуумная) [д]		$< 5 \cdot 10^{-6}$			
Смазка кель-F		$< 10^{-3}$	От —18 до 180		Фирмы «3M» и «M. W. Kellogg Co.»
Лубрисил (Lubriseal)	40				Используется для различных целей
Лубрисил, высоковакуумный	50	$3 \cdot 10^{-6}$			
Нонак (Nonaq)					Особенно удобен при работе с кетонами, альдегидами, углеводородами, галогенсодержащими углеводородами, но не с гидроксилсодержащими растворителями; фирма «Fisher Scientific»

[а] Апиезоны представляют собой смазки высокой чистоты; производятся в Англии; в США их поставщиком является фирма «James G. Biddle Co.» (приведенные в таблице сведения заимствованы из каталогов этой фирмы).

[б] Размягчается при 250 °С, но не плавится до жидкого состояния.

[в] Каучукоподобная смазка; образует подушку между соединяемыми поверхностями.

[г] Используется также в качестве неподвижной жидкой фазы в газо-жидкостной хроматографии.

[д] Фирма «Dow Corning».

I.3.2. Герметики и воски (табл. 226)

В продажу поступают следующие герметики и воски типа апиезон (Apiezon) (см. примечание «а» к табл. 225):

Герметик Q — дешевый герметик типа замазки; используется для герметизации шлифов, заделывания отверстий, герметизации краев непришлифованных соединений и т. д. Удобен при работах с умеренным вакуумом; растворим в керосине и других углеводородах.

Воски — используются для герметизации неподвижных соединений в условиях высокого вакуума. Воск W (Wax W) поступает в продажу в виде черных палочек и применяется, как и другие твердые воски, следующим образом: шлиф или другую поверхность нагревают и затем натирают воском. Воски растворимы в бензоле и четыреххлористом углероде. [См. также целлосил в табл. 225 и цемент Хотинского (разд. I.Ж).]

Таблица 226

Тип герметика	Давление паров при 20 °С, мм рт. ст.	Температура размягчения, °С	Наносится при температуре, °С	Пригоден до температуры, °С
Герметик Q	10^{-5}	45	Комнатная	30
Wax W	10^{-8}	85	100	80
Wax W100	10^{-7}	55	80	50
Wax W40	10^{-7}	45	40—50	30
Цемент Хотинского [а, б]	10^{-4}	140	150	100
Глипталь (Glyptal) [а, в]	10^{-5}	—	Комнатная	125

[а] Не относится к апиезонам.

[б] Частично растворим в ацетоне.

[в] Алкидные смолы (красного цвета) (фирма «General Electric Co.»); пригодны для уплотнения винтовых соединений. Частично растворимы в ацетоне, метилэтилкетоне, ксилоле.

I.3.3. Масла для диффузионных насосов (табл. 227)

Органические масла для насосов по свойствам превосходят ртуть (давление паров 10^{-4} мм рт. ст. при 0 °С; 10^{-2} мм рт. ст. при 50 °С;

Таблица 227

Тип масла	Т. кип. [а], °С	Химическая структура	Давление паров (при 20 °С), мм рт. ст
Апиезон А (Apiezon A)	190	У	10^{-6}
Апиезон В	220	У	$5 \cdot 10^{-8}$
Апиезон С	225	У	$5 \cdot 10^{-9}$
Конвалекс (Convalex)		П	Очень низкое
DC 702 [б]	175	С	$5 \cdot 10^{-8}$
DC 703	180	С	$2 \cdot 10^{-8}$
DC 704	190	С	$1 \cdot 10^{-8}$
DC 705	245	С	Очень низкое
Октойл (Octoil)	183	Э [в]	$2 \cdot 10^{-7}$
Октойл S	199	Э [г]	$5 \cdot 10^{-8}$
Сантовак 5 (Santovac 5)		П [д]	Очень низкое

[а] Для апиезонов — при 1 мм рт. ст., для других масел — при 0,5 мм рт. ст.

[б] Фирма «Dow Corning».

[в] *бис*-(2-Этилгексил)фталат.

[г] *бис*-(2-Этилгексил)себацинат.

[д] Фирма «Monsanto Co.».

5 мм рт. ст. при 150 °С). В качестве масел используют главным образом сложные эфиры (Э), углеводороды (У) и силиконы (С), новый тип масел — полифениленоксиды (П), обладающие очень низким давлением паров и высокой термостойкостью. Дополнительную информацию по этому вопросу см. в [17].

I.И. ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЛЬТРОВ

Бо́льшую часть обычно используемых бумажных фильтров изготовляют из целлюлозы; фильтры выпускаются различных размеров и формы и характеризуются различной скоростью фильтрования (и способностью задерживать частицы осадка). Новые типы фильтров из *боросиликатного стекловолокна* способны задерживать мелкие частицы при хорошей скорости фильтрования, обладают стойкостью к действию агрессивных растворителей и довольно высокой термостойкостью (до 475 °С). К современным фильтрующим материалам относится *бумага, разделяющая фазы*, — водоотталкивающая бумага, используемая вместо делительных воронок; бумага пропускает органические растворители, но задерживает воду (и частицы отфильтровываемого вещества). Свойства таких бумаг подробно описаны в каталогах фирмы «Whatman». Среди других типов фильтров следует отметить мембраны из тефлона (политетрафторэтилена), позволяющие фильтровать агрессивные жидкости в интервале температур от —260 до 280 °С (выпускаются фирмой «Ace Scientific» и др.). Дополнительную информацию о бумагах см. в разд. III.Б гл. 6 («Хроматография»).

I.И.1. Стандартные размеры бумажных фильтров (табл. 228)

Таблица 228

Стандартные конические воронки (58 или 60°)		Воронки Бюхнера	
Диаметр воронки, мм	Диаметр фильтра, см	Номер воронки	Диаметр фильтра, см
35	5,5	0000	1,4
45	7,0	0	4,25
55	9,0	1	5,5
65	11,0	1А	7,0
75	12,5	2	7,5
90	15,0	2А	9,0
100	18,5	3	11,0
160 (емкость 0,47 л)	24,0	4	12,5
180 (емкость 0,95 л)	32,0	4А	15,0
220	40,0	5	18,5
260 (емкость 3,785 л)	50,0	6	24,0

I.И.2. Вспомогательные фильтрующие материалы

Вспомогательные фильтрующие материалы облегчают отфильтровывание и промывание студенистых осадков, способствуют задерживанию очень тонких осадков ($BaSO_4$ и др.) и некоторых специфических веществ (активированного угля, катализаторов и т. д.). К их числу относятся прессованные таблетки или объемные волокнистые материалы, приготовленные из беззольной бумажной массы; их используют для получения дополнительного фильтровального слоя на фильтре из

обычной бумаги (или на воронке с фильтром из пористого стекла). Довольно часто для этих целей используется также диатомитовая земля [целит (Celite) фирмы «Johns Manville»].

I.И.3. Ультратонкие фильтры

Ультратонкие фильтры имеют тонкую пористую структуру и изготавливаются из чистых и биологически инертных сложных эфиров целлю-

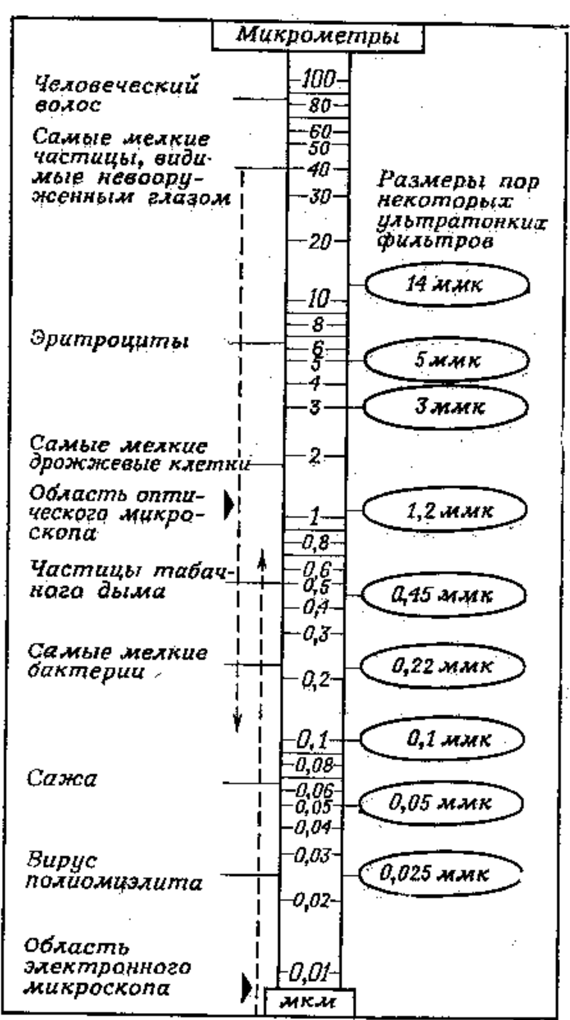


Рис. 50. Шкала сравнения размеров пор фильтров, выпускаемых фирмой «Millipore Corporation», с размерами микробов и микрочастиц.

лозы и подобных полимерных соединений; они выпускаются с различными размерами пор (более 20 размеров) в диапазоне от 14 до 0,025 мкм в виде дисков от 13 до 293 мм в диаметре. Такие фильтры характеризуются очень однородными размерами пор, высокой пористостью и большой скоростью протока жидкости, высокой химической стойкостью (даже к действию концентрированных растворов кислот и оснований), пренебрежимо малым остатком после сжигания, прозрачностью, если поры заполнены иммерсионным маслом с подходящим по-

казателем преломления. Более подробные сведения об ультратонких фильтрах имеются в каталогах фирмы «Millipore Corporation».

На рис. 50 представлена сравнительная шкала размеров пор фильтров фирмы «Millipore Corporation», заимствованная из каталогов фирмы.

I.И.4. Фильтры амикон (Amicon)

Фирма «Amicon Corporation» выпускает разнообразные материалы для «ультрафильтрования», предназначенные для концентрирования, разделения и очистки коллоидов и полимеров. К ним относятся мембраны для ультрафильтрования диафло (DIAFLO), микропористые фильтры диапор (DIAPOR) и специальное оборудование для их использования. Более подробные сведения, в том числе соответствующая литература, приводятся в публикации № 403 «Ультрафильтрование для лабораторных и клинических целей» («Ultrafiltration for Laboratory and Clinical Uses») фирмы «Amicon Corporation».

I.К. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiberg K. B.*, Laboratory Technique in Organic Chemistry, McGraw-Hill, 1960.
2. Laboratory and Workshop Notes 1959—1961, R. Lang, Ed., Edward Arnold, Ltd., 1962.
3. *Vogel A. I.*, Practical Organic Chemistry, Wiley, New York, 1956.
4. *Vogel A. I.*, Elementary Practical Organic Chemistry, Parts 1, 2, and 3, Wiley, New York, 1966.
5. *Traficante D.*, MIT Dept. of Chem. Research Manual, частное сообщение.
6. *Weissberger A.*, Technique of Organic Chemistry, Vols. 1—14, Wiley, 1951—1969.
7. *Физер Л.*, *Физер М.*, Реагенты для органического синтеза, М., «Мир», т. I—III, 1970; т. IV, V, 1971.
8. *Fieser L. F.*, Experiments in Organic Chemistry, D. C. Heath and Co., 1957.
9. *Hammesfahr J. E.*, *Strong C. L.*, Creative Glass Blowing, W. H. Freeman, San Francisco, 1968.
10. Corning Glass Works, Properties of Selected Commercial Glasses, Bulletin B-83, 1963.
11. Commercial Standard 21-58, Interchangeable Taper-Ground Joints, Stopcocks, Stoppers and Spherical-Ground Joints, published by U. S. Department of Commerce and available from The Clearing House (5285 Port Royal Road, Springfield, Va.).
12. *Hogan R. E.*, Chem. Tech., 1, 41 (1971).
13. Handbook of Chemistry and Physics, 41st ed., Chemical Rubber Company, Cleveland, 1960.
14. Perry's Chemical Engineering Handbook, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
15. Natl. Bur. Standards (U. S.), Circ. C447, 1943.
16. Handbook of Adhesives, Irving Skeist, Ed., Reinhold, 1962.
17. *Brunner W. H.*, *Batzer T. H.*, Practical Vacuum Techniques, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1965.
18. Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed., McGraw-Hill, New York, 1966.
19. Epoxy Resin Handbook, Noyes Data Corp. (Park Ridge, N. J. 07656), 1972.
20. Epoxy Resins, Advan. Chem., 92, ACS, Washington, D. C., 1970.

II. СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ ДЛЯ МЫТЬЯ СТЕКЛЯННОЙ ПОСУДЫ

Обычным и наиболее простым методом очистки посуды является мытье щеткой с использованием растворов моющих веществ или мыла; выпускаются также специальные вещества [например, алконокс (Alconox)], действующие как смачивающие агенты. В продажу поступают также машины для мытья лабораторной посуды и ультразвуковые бани для очистки загрязненной посуды. Однако для тщательной очистки

лабораторной посуды чаще всего используют описанные ниже специальные растворы. Для их приготовления выгоднее использовать технические реактивы.

II.А. ХРОМОВАЯ КИСЛОТА

В большинстве случаев (для мытья бюреток, пипеток и т. п.) хромовую кислоту получают, постепенно добавляя 800 см^3 концентрированной H_2SO_4 к раствору 92 г $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ в 458 см^3 воды при перемешивании. Смесь можно получить также взаимодействием 1 л H_2SO_4 с $\sim$35 см^3 насыщенного раствора бихромата натрия; в этом случае раствор получается более концентрированным и используется в тех случаях, когда посуда отмывается с трудом. Если цвет раствора изменяется от красно-коричневого до зеленого или раствор становится слишком разбавленным, то он непригоден для мытья. Вместо бихромата натрия можно использовать бихромат калия, но он обладает меньшей растворимостью. Чтобы отмыть посуду от следов ионов хрома (если это необходимо), следует многократно (более 10 раз) промыть ее деминерализованной водой. Посуду, используемую для титрования хелатных соединений и аналогичных целей, вымытую хромовой смесью, освобождают от следов металлов более эффективным способом: помещают приблизительно на два часа в водный раствор, содержащий 1% динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и 2% NaOH; затем несколько раз ополаскивают деминерализованной водой.

В продажу поступают готовые концентраты бихромата [под названием хромерж («Chromerge», фирма «Manostat Corp.»)]. Известны также другие препараты, из которых легко приготовить хромовую смесь, например дихрол (Dichrol) фирмы «Scientific Products».

II.Б. СПИРТОВАЯ ГИДРООКИСЬ НАТРИЯ (КАЛИЯ)

Получают добавлением 1 л 95%-ного этанола к 120 см^3 воды, содержащей 120 г NaOH (или KOH). Этот раствор обладает высокой эффективностью, но при длительном применении повреждает (вытравливает) поверхность стеклянных шлифов.

II.В. НОХРОМИКС (NOCHROMIX)

Этот неорганический окислитель не содержит ионов металлов (выпускается фирмой «Godax Laboratories»). Белый порошок растворяют в воде и смешивают с концентрированной H_2SO_4; получаемый раствор, по данным каталогов фирмы, является более сильным окислителем, чем хромовая кислота.

II.Г. СМЕСЬ СЕРНОЙ И ДЫМЯЩЕЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТ

Эта смесь особенно удобна для мытья посуды, сильно загрязненной смазкой. Смазку можно также удалить следующим способом: посуду помещают приблизительно на 1 ч в горячий мыльный раствор, затем промывают водой и помещают в концентрированную соляную кислоту.

II.Д. ТРИНАТРИЙФОСФАТ

Для удаления коксовых остатков, образующихся в виде накипи, посуду помещают на несколько минут в раствор, содержащий 57 г тринатрийфосфата (Na_3PO_4), 28,5 г олеината натрия и 470 см^3 воды; накипь снимают щеткой. Для этих же целей можно использовать 10—15%-ный водный раствор NaOH или KOH.

III. ОЧИСТКА РАСТВОРИТЕЛЕЙ

III.А. ВВЕДЕНИЕ

III.А.1. Чистота растворителей

Требования, предъявляемые к степени чистоты растворителя, несомненно, зависят от того, как этот растворитель затем будет использоваться. Поэтому не существует адекватных экспериментальных критериев для идеальной чистоты растворителей; с применением обычных методов очистки можно получить растворитель лишь приблизительно 100%-ной чистоты. С практической точки зрения чистота определяется следующим образом: «Материал считается достаточно чистым, если он не содержит примесей такой природы и в таких количествах, которые могли бы препятствовать его использованию в целях, для которых он предназначен» [1]. Так, например, растворители со степенью чистоты «electronic grade» (см. разд. I гл. 1) выпускаются для использования в тех случаях, когда присутствие даже следов металлов нежелательно; удаление следов *неорганических* примесей из органических веществ требует применения специальной техники (см., например, [8]).

III.А.2. Основные меры предосторожности

Ниже перечислены некоторые правила, которые следует соблюдать при очистке растворителей и работе с ними:

а) Ни при каких обстоятельствах не следует использовать натрий и другие активные металлы или гидриды металлов для высушивания жидкостей или соединений кислотного характера (или галогенсодержащих соединений), которые могут действовать как окислители.

б) Не следует применять энергичные высушивающие агенты (такие, как Na, CaH_2, $LiAlH_4$, H_2SO_4, P_2O_5) до тех пор, пока не проведена предварительная грубая сушка с помощью обычных агентов (Na_2SO_4 и др.) или в веществе не гарантировано низкое содержание воды.

в) Перед перегонкой и высушиванием простых эфиров и других растворителей обязательно следует проверять наличие в них перекисей и удалять их. Во избежание образования перекисей большинство простых эфиров не следует хранить на свету и на воздухе в течение длительного времени.

г) Следует помнить, что многие растворители (например, бензол и др.) токсичны и обладают способностью накапливаться в организме; поэтому необходимо избегать вдыхания паров этих растворителей. Следует помнить также, что многие растворители, за исключением, например, CCl_4 и $CHCl_3$, легко воспламеняются; особенно опасны в этом отношении диэтиловый эфир и CS_2.

д) Тщательно очищенные растворители рекомендуется хранить в герметичной стеклянной посуде в инертной атмосфере (обычно сухой N_2, свободный от O_2). Если герметичность обеспечить невозможно, следует создать избыточное давление инертного газа над поверхностью жидкости. Длительное хранение некоторых растворителей обеспечивается герметизацией закрытой емкости парафином.

III.Б. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ

Использование приведенных ниже методов очистки даст возможность получать растворители со степенью чистоты, удовлетворяющей в большинстве случаев требованиям химического и физического

эксперимента (синтез, кинетические исследования, спектроскопия, определение дипольных моментов и т. д.). При этом предполагается, что экспериментатор использует для очистки выпускаемые промышленностью растворители с определенной стандартной степенью чистоты (см. гл. 1), а не технические растворители, содержащие большое количество примесей. Методы очистки растворителей для специальных целей (определение проводимости, констант ионизации, термодинамических параметров и другие измерения) описаны в [1]. Если не сделано специальных оговорок, перегонка растворителя осуществляется при атмосферном давлении. Если не указан метод кристаллизации растворителя из *другой* жидкости, под кристаллизацией подразумевается вымораживание очищаемого растворителя; при этом с кристаллической массы сливают до 20% жидкости. Дополнительные сведения о высушивании и удалении кислорода из растворителей можно найти в разд. V этой главы; методы определения и удаления перекисей приведены в разд. IV. Большинство описанных ниже методик взято из источников [1—5] (в некоторых случаях цитируются и другие источники). Цифра, приведенная вслед за названием соединения, соответствует номеру соединения в табл. 1 (см. гл. 1); при описании методик использованы также некоторые сокращения, принятые в табл. 1. В дополнение к изложенным здесь методам во многих случаях для очистки растворителей можно рекомендовать так называемое «адсорбционное фильтрование» с использованием активированной окиси алюминия.

III.Б.1. Аммиак — 220 (т. кип. —33,4°)

Методы работы с баллонами, содержащими жидкий аммиак, описаны в [5, стр. 116]. Очень сухой NH_3 получают растворением в нем Na с последующей дистилляцией. Процесс лучше всего проводить в вакуумной линии системы, выполненной из металла и выдерживающей высокое давление. При комнатной температуре аммиак имеет давление паров около 10 атм.

III.Б.2. Ароматические углеводороды

Бензол очень высокой чистоты — 137 (т. кип. 80,1°; т. пл. 5,53°) — получают дробной кристаллизацией из этанола или метанола с последующей перегонкой. При использовании традиционного метода очистки бензол встряхивают или перемешивают с концентрированной серной кислотой (~100 мл на 1 л бензола) и затем удаляют слой кислоты; операцию повторяют до тех пор, пока слой кислоты не будет иметь очень слабую окраску. Бензол декантируют и перегоняют. Очистка с использованием серной кислоты позволяет удалить из бензола примеси тиофена, олефинов и воду.

Толуол — 159 (т. кип. 110,6°) — и *ксилолы* — 172, 173, 174 — очищают аналогичным образом; следует помнить, однако, что эти углеводороды обладают более высокой, чем бензол, способностью сульфироваться, поэтому при обработке их серной кислотой необходимо охлаждать смесь, поддерживая температуру ниже 30 °С. Кроме серной кислоты, рекомендуется также применять для высушивания $CaCl_2$, хотя, вообще говоря, может оказаться достаточно и простой перегонки, так как указанные углеводороды образуют азеотропные смеси с водой или имеют значительно более высокую температуру кипения, чем вода.

III.Б.3. Ацетон — 68 (т. кип. 56,2°)

Ацетон очень трудно высушить; применение многих из обычно используемых высушивающих агентов (даже $MgSO_4$) приводит к конденсации ацетона. Для высушивания удобно использовать молекулярное

сито 4А и K_2CO_3. Перегонка над небольшим количеством $KMnO_4$ позволяет разрушить примеси, содержащиеся в ацетоне, например альдегиды. Очень чистый ацетон получают следующим образом: насыщают сухим NaI при 25—30 °С, раствор декантируют и охлаждают до —10 °С; кристаллы NaI образуют с ацетоном комплекс, который отфильтровывают и нагревают до 30 °С; образующуюся жидкость перегоняют.

III.Б.4. Ацетонитрил — 40 (т. кип. 81,6°)

Для очистки ацетонитрила рекомендуется следующий метод [1]. Ацетонитрил, содержащий воду, предварительно высушивают, затем перемешивают с CaH_2 до прекращения выделения газа и перегоняют над P_2O_5 ($\leqslant$5 г/л) в *стеклянной* аппаратуре с дефлегматором с высоким флегмовым числом. Дистиллят кипятят с обратным холодильником над CaH_2 (5 г/л) не менее 1 ч, затем медленно перегоняют, отбрасывая первые 5% и последние 10% дистиллята, для того чтобы уменьшить содержание акрилонитрила. Если ацетонитрил содержит в качестве примеси бензол (полоса поглощения в УФ-спектре при 260 нм, интенсивный «хвост» при 220 нм), последний удаляют азеотропной перегонкой с водой перед обработкой P_2O_5.

III.Б.5. *трет*-Бутиловый спирт — 104 (т. кип. 82°)

Для получения спирта очень высокой чистоты (т. пл. 25,4°) его перегоняют над CaO с последующей многократной кристаллизацией.

III.Б.6. Гексаметилфосфорамид — 156 [т. кип. 66° (0,5 мм рт. ст.); 127° (20 мм рт. ст.)]

Этот растворитель может содержать, помимо воды, примеси оснований. Тем не менее для его очистки чаще всего используют вакуумную перегонку над BaO или CaO; кроме того, рекомендуется хранить растворитель над молекулярным ситом 4А.

III.Б.7. Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля) — 151 (т. кип. 161°)

Очистка диглима и других простых эфиров гликолей включает нагревание растворителя с Na и последующую перегонку над Na.

III.Б.8. Диметилсульфоксид — 56 [т. кип. 189° (разл.)]

Диметилсульфоксид может содержать, помимо воды, примеси диметилсульфида и сульфона. Для очистки его держат в течение 12 и более часов над свежей активированной окисью алюминия, дриеритом (см. табл. 234), BaO или NaOH. Затем перегоняют под уменьшенным давлением (~2—3 мм рт. ст., т. кип. 50°) над гранулами NaOH или BaO и хранят над молекулярным ситом 4А.

III.Б.9. N,N-Диметилформамид — 75 (т. кип. 152°)

N,N-Диметилформамид может содержать примеси воды и муравьиной кислоты. Растворитель перемешивают или встряхивают с KOH и перегоняют над CaO или BaO.

III.Б.10. 1,4-Диоксан — 92 (т. кип. 102°)

Диоксан может содержать большое количество примесей, поэтому его трудно очистить. Известно, что многие из описанных методов неэффективны при очистке этого растворителя, так как приводят к разложению жидкости; довольно длительный, но приводящий к хорошим результатам метод описан в [1, стр. 708]. Традиционный метод очистки [3, 4] состоит в следующем. Смесь 300 мл воды, 40 мл концентрированной HCl и 3 л диоксана кипятят с обратным холодильником в течение 12 ч в медленном токе азота (для удаления ацетальдегида, который образуется при гидролизе примеси ацеталя гликоля). Раствор охлаждают и добавляют гранулы KOH до тех пор, пока они не перестанут растворяться и не произойдет разделение слоев. Слой диоксана (верхний слой) декантируют и сушат над свежей гидроокисью калия. Высушенный диоксан кипятят над Na в течение 12 ч или до тех пор, пока Na не будет сохранять блестящую поверхность. Затем растворитель перегоняют над Na и хранят в темноте в атмосфере N_2.

Для высушивания диоксана не следует использовать $LiAlH_4$, так как он может разлагаться при температуре кипения растворителя. Для того чтобы обеспечить отсутствие кислорода и перекисей в очищенном диоксане, рекомендуется использовать бензофенонкетил (см. разд. V.Е).

III.Б.11. Диэтиловый эфир — 101 (т. кип. 34,5°)

Во всех случаях, за исключением тех, когда используют готовый «абсолютный» эфир, растворитель следует проверять на присутствие перекисей и соответствующим образом обрабатывать. При работе с эфиром необходимо соблюдать дополнительные меры предосторожности, связанные с легкой воспламеняемостью растворителя (см. разд. III.Б.24, CS_2). Достаточно сухой эфир можно получить высушиванием и перегонкой над натриевой проволокой, однако наиболее эффективным методом является перегонка над $LiAlH_4$ (или CaH_2).

III.Б.12. Метанол — 23 (т. кип. 64,5°)

В метаноле, помимо воды, обнаруживаются примеси карбонильных и гидроксилсодержащих соединений с числом атомов C от 1 до 4, однако растворитель со степенью чистоты «reagent grade» обычно содержит лишь следы таких примесей. Ацетон удаляют из метанола в виде иодоформа после обработки $NaOI$. Бо́льшую часть воды можно удалить перегонкой, так как метанол не образует азеотропных смесей с водой. Очень сухой метанол получают, выдерживая растворитель над молекулярными ситами 3А или 4А или пропуская через колонку, заполненную этими молекулярными ситами; затем растворитель сушат над гидридом кальция. В качестве высушивающего агента для метанола *не рекомендуется* использовать дриерит! Остатки воды можно также удалить с помощью метилата магния следующим образом: смесь 50 мл метанола, 5 г Mg в виде стружки и 0,5 г сублимированного иода кипятят с обратным холодильником до обесцвечивания раствора и прекращения выделения водорода. Затем добавляют 1 л метанола, кипятят с обратным холодильником около 30 мин и осторожно перегоняют.

III.Б.13. Метиленхлорид — 16 (т. кип. 40,8°)

Растворитель промывают концентрированной серной кислотой, затем водным раствором карбоната натрия и водой, после чего сушат над хлористым кальцием. После перегонки над P_2O_5 получают чистый сухой метиленхлорид.

III.Б.14. Морфолин — 99 (т. кип. 128°)

Растворитель высушивают над дриеритом, затем подвергают осторожной фракционной дистилляции. Кроме того, рекомендуется перегонка или высушивание растворителя над натрием.

III.Б.15. Насыщенные углеводороды

Обычные углеводороды, такие, как пентан, гексан, гептан, циклогексан, метилциклогексан, их изомеры и смеси (петролейные эфиры и др.), могут содержать примеси олефинов и (или) ароматических соединений и, кроме того, соединений серы. Очистку углеводородов проводят следующим образом. Растворитель встряхивают со смесью концентрированных серной и азотной кислот, повторяя эту операцию два-три раза; если с помощью перманганата калия в растворителе обнаружены примеси олефинов, его обрабатывают концентрированным раствором $KMnO_4$ в 10%-ной H_2SO_4 до тех пор, пока перманганат не покажет отрицательную реакцию на олефины. Растворитель тщательно промывают водой, высушивают над хлористым кальцием и перегоняют. Примеси любых ненасыщенных соединений удаляют, пропуская растворитель через колонку, заполненную активированной окисью алюминия. Следует заметить, что этим методом нельзя разделить изомеры с близкими температурами кипения (например, соединения с шестью атомами С); более подробно об этом см. [1]. Различные петролейные эфиры (низкокипящие, высококипящие и др.) довольно часто используются в качестве растворителей для кристаллизации и элюентов для хроматографии. Растворители, используемые таким образом, рекомендуется хранить над высушивающим агентом (например, сульфатом кальция) и один раз перегонять перед употреблением; низкокипящие петролейные эфиры часто содержат высококипящие «примеси», которые могут загрязнять хроматографические фракции.

III.Б.16. Нитроалканы

Поступающие в продажу соединения с числом атомов углерода от 1 до 3 можно достаточно хорошо очистить высушиванием над хлористым кальцием или P_2O_5 с последующей осторожной перегонкой. Нитрометан высокой чистоты также получают дробной кристаллизацией (т. пл. —28,6°).

III.Б.17. Нитробензол — 136 (т. кип. 211°)

Нитробензол, очищенный дробной кристаллизацией (т. пл. 5,76°) и перегонкой над P_2O_5, бесцветен. Растворитель, содержащий примеси, быстро окрашивается над P_2O_5; чистый растворитель остается бесцветным даже после продолжительного контакта с P_2O_5.

III.Б.18. Пиперидин — 117 (т. кип. 106°)

Пиперидин осторожно перегоняют над гранулами NaOH или KOH или металлическим натрием. Жидкость более высокой чистоты получают частичной кристаллизацией дистиллята (т. пл. —10°) и повторной перегонкой закристаллизовавшейся части растворителя.

III.Б.19. Пиридин — 111 (т. кип. 115,3°)

Пиридин высушивают в течение длительного времени над гранулами KOH, затем перегоняют над BaO. Следует иметь в виду, что пиридин очень гигроскопичен (образует гидрат, т. кип. 94,5°), поэтому необходимо следить, чтобы в очищенный растворитель не попадала влага.

III.Б.20. 1-Пропанол — 77 (т. кип. 97,4°)

1-Пропанол обычно содержит в виде примеси аллиловый спирт, который удаляют добавлением 1,5 мл Br_2 на 1 л спирта; растворитель затем перегоняют над безводным K_2CO_3. Очень сухой растворитель получают с использованием Mg по методике, описанной для метанола (разд. III.Б.12). Следует иметь в виду, что 1-пропанол образует азеотропную смесь с водой (72% спирта, т. кип. 88°).

III.Б.21. 2-Пропанол — 78 (т. кип. 82,4°)

2-Пропанол образует азеотропную смесь с водой (9% воды, т. кип. 80,3°); воду можно удалить кипячением с обратным холодильником или перегонкой над известью. Растворитель склонен к образованию перекисей, которые обычно разрушают кипячением с обратным холодильником над $SnCl_2$. Достаточно сухой и чистый растворитель получают перегонкой над безводным сульфатом кальция; очень сухой спирт получают с использованием Mg по методике, описанной для метанола (разд. III.Б.12).

III.Б.22. Серная кислота — 218 (т. кип. ~ 305°)

По Джолли [5], 100%-ную кислоту обычно получают добавлением дымящей серной кислоты к стандартной 96%-ной кислоте до тех пор, пока содержащаяся в ней вода не превратится в серную кислоту. Время окончания этой процедуры определяют следующим образом: через кислоту с помощью небольшого каучукового шприца продувают влажный воздух; образование тумана свидетельствует об избытке SO_3; если кислота еще не 100%-ная, туман не образуется. Этот метод позволяет регулировать состав кислоты с точностью до 0,02%! Серная кислота очень гигроскопична, поэтому необходимо следить, чтобы в нее не попадала влага.

III.Б.23. Сернистый ангидрид (двуокись серы) — 223 (т. кип. —10,1°)

Сернистый ангидрид освобождают от примесей воды и серного ангидрида, пропуская через концентрированную серную кислоту. Процесс рекомендуется проводить под вакуумом или в другой закрытой аппаратуре.

III.Б.24. Сероуглерод — 25 (т. кип. 46,2°)

Сероуглерод представляет собой легко воспламеняющуюся и токсичную жидкость, поэтому при работе с ним необходимо соблюдать особые меры предосторожности. Перегонять растворитель следует очень осторожно, используя водяную баню, которую рекомендуется нагревать до температуры, ненамного превышающей температуру кипения CS_2. Примеси серы из сероуглерода удаляют, встряхивая растворитель сначала с Hg, затем с холодным насыщенным раствором $HgCl_2$ и далее с холодным насыщенным раствором $KMnO_4$, после чего сушат над P_2O_5 и перегоняют.

III.Б.25. Сульфолан — 94 (т. кип. 283°)

Примеси кислот из сульфолана удаляют, пропуская растворитель через колонку, заполненную активированной окисью алюминия. Затем несколько раз перегоняют над NaOH в вакууме [7] (перегонку заканчи-

вают, если через 5 мин после добавления 1 мл 100%-ной серной кислоты к 1 мл дистиллята последний не окрашивается). Последующей перегонкой над CaH_2 из растворителя удаляют остатки воды.

III.Б.26. Тетрагидрофуран — 90 (т. кип. 66°)

Растворитель обязательно следует проверять на наличие перекисей и соответствующим образом обрабатывать; следы перекисей удаляют кипячением 0,5%-ной суспензии Cu_2Cl_2 в тетрагидрофуране в течение 30 мин, после чего растворитель перегоняют. Затем тетрагидрофуран сушат над гранулами KOH, кипятят с обратным холодильником и перегоняют над литийалюминийгидридом или гидридом кальция. Такой метод позволяет получить очень сухой растворитель.

III.Б.27. Уксусная кислота — 47 (т. кип. 118°)

Поступающая в продажу ледяная уксусная кислота (~99,5%) содержит примеси карбонильных соединений, которые удаляют кипячением с обратным холодильником в присутствии от 2 до 5 вес.% $KMnO_4$ или избытка Cr_2O_3, после чего кислоту перегоняют. Следы воды удаляют при нагревании обработкой двойным или тройным избытком триацетилбората, который готовят нагреванием при 60 °C смеси борной кислоты и уксусного ангидрида (в соотношении 1 : 5 по весу); смесь уксусной кислоты с триацетилборатом охлаждают и образовавшиеся кристаллы отфильтровывают. После перегонки получают безводную кислоту. Уксусную кислоту обезвоживают также перегонкой над P_2O_5.

III.Б.28. Четыреххлористый углерод — 7 (т. кип. 76,5°)

Примеси CS_2 из CCl_4 удаляют перемешиванием горячего растворителя с 10 об.% концентрированного спиртового раствора KOH. Эту процедуру повторяют несколько раз, после чего растворитель промывают водой, высушивают над $CaCl_2$ и перегоняют над P_2O_5.

III.Б.29. Хлороформ — 12 (т. кип. 61,2°)

Поступающий в продажу хлороформ чаще всего содержит около 1% этанола в качестве стабилизатора, предохраняющего хлороформ от окисления кислородом воздуха в фосген. Для очистки растворителя рекомендуется один из следующих методов:

а) Хлороформ встряхивают с концентрированной H_2SO_4, промывают водой, сушат над $CaCl_2$ или K_2CO_3 и перегоняют.

б) Хлороформ пропускают через колонку, заполненную активированной окисью алюминия (степень активности I) (около 25 г на 500 мл $CHCl_3$).

в) Хлороформ несколько раз встряхивают с водой (около половины объема растворителя), сушат над $CaCl_2$ и перегоняют над P_2O_5.

Растворитель, очищенный по любому из этих методов, хранят в темноте в атмосфере N_2.

III.Б.30. Этанол — 55 (т. кип. 78,3°)

Поступающий в продажу «абсолютный» этанол содержит около 0,1—0,5% воды и, как правило, 0,5—10% денатурирующего агента (ацетона, бензола, диэтилового эфира или метанола и т. д.). Более доступный и менее дорогой растворитель обычно представляет собой азеотропную смесь с водой (4,5%) (95%-ный этанол или спирт-ректификат)

(т. кип. 78,2°). Именно этот растворитель чаще всего используется в УФ-спектрофотометрии (этанол со степенью чистоты «reagent grade» или USP не содержит примесей бензола и других денатурирующих агентов). Чистый этанол весьма гигроскопичен и легко поглощает влагу; это обстоятельство следует учитывать при получении сухого растворителя.

Для удаления следов воды из абсолютного этанола рекомендуется следующий метод. Смесь 60 мл абсолютного этанола, 5 г Mg (стружка) и нескольких капель CCl_4 или $CHCl_3$ (катализатор) кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока весь Mg не превратится в этилат. Добавляют еще 900 мл абсолютного этанола, кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч и перегоняют. Если необходимо обеспечить отсутствие в абсолютируемом растворителе соединений галогенов, вместо $CHCl_3$ или CCl_4 в качестве катализатора можно использовать легколетучий этилбромид. Образование объемного осадка при добавлении в этанол бензольного раствора этилата алюминия позволяет обнаружить присутствие в растворителе до 0,05% воды [6]. Хранение абсолютированного этанола над молекулярным ситом 3А позволяет сохранять растворитель с содержанием воды не более 0,005%.

Большую часть воды из 95%-ного спирта удаляют кипячением с обратным холодильником над свежей известью (CaO) и последующей перегонкой. В качестве другого метода рекомендуется азеотропная перегонка: воду отгоняют из тройной азеотропной смеси, например бензол — этанол — вода (т. кип. 64,48°); затем отгоняют бензол из двойной азеотропной смеси бензол — этанол (т. кип. 68,24°).

III.Б.31. Этилацетат — 93 (т. кип. 77,1°)

Поступающий в продажу этилацетат чаще всего содержит в качестве примесей воду, этанол и кислоты; их удаляют, промывая растворитель 5%-ным водным раствором карбоната натрия, затем насыщенным раствором хлористого кальция, после чего высушивают над безводным карбонатом калия и перегоняют над P_2O_5.

III.Б.32. Этилендихлорид (1,2-дихлорэтан) — 43 (т. кип. 83,8°)

Для удаления примесей кислот (в особенности HCl, образующейся при стоянии растворителя на свету) дихлорэтан встряхивают с основной окисью алюминия (1 г/л) или выдерживают над NaOH. Сухой растворитель получают перегонкой над P_2O_5.

III.Б.33. Другие растворители

Целлозольвы и карбитолы очищают высушиванием над сульфатом кальция и перегонкой. Ангидриды кислот очищают фракционной перегонкой из расплавов солей соответствующих кислот; ангидриды с высоким молекулярным весом (с 6 атомами углерода и т. д.) разлагаются в процессе перегонки при атмосферном давлении.

III.В. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riddick J. A., Bunger W. B.*, Organic Solvents, Vol. 2 of «Techniques of Chemistry», Wiley, New York, 1971.
2. *Vogel A. J.*, A Textbook of Practical Organic Chemistry, 3rd ed., Wiley, New York, 1966, pp. 163—179.
3. *Wiberg K. B.*, Laboratory Technique in Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1960, pp. 240—251.
4. *Fieser L. F.*, Experiments in Organic Chemistry, 3rd ed., D. C. Heath, Boston, 1955, pp. 281—292.

5. *Jolly W. L.*, The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1970, pp. 114—121.
6. *Henle F.*, Chem. Ber., **53**, 719 (1920).
7. *Arnett E. M., Douty C. F.*, J. Am. Chem. Soc., 86, 409 (1964).
8. *Okamoto Y., Gordon A. J., et al.*, in «Organic Semiconductors», J. J. Brophy, J. W. Buttrey. Eds., Macmillan, New York, 1962, pp. 100—108.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И УДАЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ

IV.А. МЕТОДЫ БЫСТРОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКИСЕЙ В ЖИДКОСТЯХ [2, 3]

1. Наиболее чувствительный метод (позволяет определить до 0,001% перекиси): под действием капли жидкости, содержащей перекись, бесцветный ферротиоцианат превращается в красный ферритиоцианат. Реагент готовят следующим образом: 9 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 50 мл 18%-ной HCl. Добавляют немного гранулированного Zn и 5 г тиоцианата натрия; после исчезновения красного окрашивания добавляют еще 12 г тиоцианата натрия и раствор декантируют с непрореагировавшего Zn в чистую склянку.

2. Несколько миллилитров жидкости помещают в колбу со стеклянной пробкой. Добавляют 1 мл свежеприготовленного 10%-ного водного раствора KI, встряхивают и оставляют стоять в течение 1 мин. Появление желтой окраски указывает на наличие перекиси. Более быстрый метод заключается в следующем: около 1 мл жидкости добавляют к равному объему ледяной уксусной кислоты, содержащей около 100 мг NaI или KI. Желтая окраска раствора указывает на наличие низкой концентрации, коричневая — высокой концентрации перекиси.

3. Метод определения перекисей в жидкостях, нерастворимых в воде, состоит в следующем: несколько миллилитров жидкости добавляют к раствору, содержащему около 1 мг бихромата натрия, 1 мл воды и 1 каплю разбавленной H_2SO_4. Голубая окраска органического слоя (ион перхромата) указывает на наличие перекиси.

4. Некоторое количество жидкости встряхивают с каплей чистой ртути; в присутствии перекиси образуется черная пленка окиси ртути.

IV.Б. УДАЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ (В ЧАСТНОСТИ, ИЗ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ)

1. Большие количества перекисей удаляют, выдерживая жидкости над окисью алюминия или пропуская их через короткие колонки, заполненные окисью алюминия. Применение активированной окиси алюминия позволяет одновременно высушивать растворитель. *Меры предосторожности*: при пропускании растворителей через колонку необходимо следить, чтобы окись алюминия была полностью смочена растворителем; адсорбированные перекиси следует элюировать или вымывать, например, 5%-ным водным раствором $FeSO_4$ (см. ниже).

2. Из жидкостей, нерастворимых в воде, перекиси удаляют встряхиванием с концентрированным раствором соли двухвалентного железа [100 г сульфата железа(II), 42 мл концентрированной HCl, 85 мл воды]. При такой обработке в некоторых простых эфирах могут образовываться небольшие количества альдегидов, которые удаляют промыванием 1%-ным раствором $KMnO_4$, затем 5%-ным водным раствором NaOH и водой.

3. Одним из наиболее эффективных реагентов для удаления перекисей является водный раствор пиросульфита натрия (называемого

также метабисульфитом $Na_2S_2O_5$), который быстро реагирует с перекисями в стехиометрических соотношениях [1].

4. Перекиси в больших концентрациях полностью удаляют из эфиров промыванием на холоду триэтилентетрамином (25% веса эфира) [1].

5. Двухлористое олово $SnCl_2$ — единственный неорганический реагент, который эффективен в твердом состоянии [1].

6. Из эфиров, растворимых в воде, перекиси обычно удаляют кипячением эфира с обратным холодильником в присутствии 0,5 вес.% Cu_2Cl_2 и последующей перегонкой.

IV.В. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hemstead A. C.*, Ind. Eng. Chem., 56, 37 (1964).
2. *Jackson H. L., et al.*, J. Chem. Educ., 47, A175 (1970).
3. *Johnson R. M., Siddiqi I. W.*, The Determination of Organic Peroxides, Pergamon Press, New York, N. Y., 1970.

V. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Кислород из жидкостей чаще всего удаляют перегонкой в высоком вакууме и (или) в атмосфере инертного газа; для некоторых веществ подходящим методом обезгаживания также является повторение цикла замораживание — оттаивание. Однако существует несколько удобных и эффективных методов, которые позволяют удалить из жидкостей весь кислород или бо́льшую его часть путем соответствующей обработки. Сравнительно простым методом удаления кислорода из газов является пропускание газа через любой из перечисленных ниже растворов. Некоторые из приведенных здесь методов позволяют одновременно удалять из растворителей воду и очень хорошо очищают растворители (например, метод, описанный в разд. V.Е, и другие).

Более подробные сведения по этому вопросу можно найти, например, в книге [1]. Кроме того, очень полезна статья [2], содержащая сведения о технике работы в сухих камерах (в атмосфере инертного газа); более простой и недорогой метод с использованием перчаточного бокса (с перчатками из полиэтилена) описан Шринивасаном и Уайлесом [3].

V.А. ПИРОГАЛЛОЛ

Сильнощелочной раствор пирогаллола (1,2,3-триоксибензола) легко поглощает кислород; однако визуально трудно определить, когда раствор теряет активность.

V.Б. РАСТВОР ФИЗЕРА

К раствору 20 г KOH в 100 мл воды добавляют 2 г натриевой соли β-сульфокислоты антрахинона и 15 г гидросульфита натрия ($Na_2S_2O_4$, называемого также дитионитом натрия); смесь осторожно нагревают до тех пор, пока не получат раствор кроваво-красного цвета.

Холодная смесь эффективна вплоть до полного исчерпания гидросульфита (окраска изменяется до коричневой или коричнево-красной или появляется осадок). Свежий раствор способен поглотить около 800 мл O_2. (При обработке этим раствором может образовываться сероводород, но его удаляют пропусканием через насыщенный водный раствор ацетата свинца.)

V.В. ДИТИОНИТ НАТРИЯ

Большую часть O_2, растворенного в органической жидкости, удаляют, энергично встряхивая ее с 10%-ным водным раствором $Na_2S_2O_4$ в течение нескольких секунд. Следует использовать свежеприготовленные растворы, так как растворы $Na_2S_2O_4$ неустойчивы.

V.Г. РАСТВОР, СОДЕРЖАЩИЙ Cr^{2+}

Готовят 0,4 *М* водный раствор $Cr(ClO_4)_2$ (13,5 г безводной соли на 100 мл воды); добавляют 25 мл концентрированной HCl. В этот раствор вносят около 33 г Zn, предварительно амальгамированного [Zn амальгамируют следующим образом: Zn промывают в течение 30 с 3 *М* HCl, затем обрабатывают двухлористой ртутью $HgCl_2$ в течение 3 мин (10 г $HgCl_2$ на 100 мл H_2O) и тщательно промывают дистиллированной водой]. Этот темно-голубой раствор является самым эффективным реагентом для удаления следов O_2; когда раствор теряет активность, его окраска изменяется от светло-голубой до зеленой. (Для приготовления реагента можно использовать также $CrCl_2$ и $CrSO_4$, однако раствор, полученный с использованием $CrSO_4$, менее эффективен.)

V.Д. $LiAlH_4$ — БЕНЗПИНАКОЛИН

Раствор 0,5 г литийалюминийгидрида и 10 г бензпинаколина Ph_3CCOPh в 50 мл пиридина эффективен до тех пор, пока окрашен в красный цвет. Применение этого реагента дает возможность одновременно удалять воду и кислород; таким образом, отпадает необходимость в дополнительном высушивании растворителя, без чего нельзя обойтись при использовании методов, описанных в разд. V.А и V.Г. Увлекаемый газом пиридин (при удалении кислорода из газов) в случае необходимости можно удалить барботированием через концентрированную H_2SO_4.

V.Е. БЕНЗОФЕНОНКЕТИЛ

Весьма эффективный метод удаления воды и O_2 из растворителей состоит в следующем. Подогретый растворитель перемешивают с NaOH или KOH для высушивания и удаления примесей кислот; фильтруют. Затем кипятят с обратным холодильником над металлическим натрием не менее 1 ч. К смеси добавляют твердый бензофенон в количестве, необходимом для образования раствора глубокого сине-фиолетового цвета.

Перегонкой в атмосфере N_2 получают растворитель, свободный от кислорода и воды; реагент можно также использовать для очистки любого газа, не реагирующего с ним. Раствор теряет активность, когда окраска его тускнеет.

V.Ж. КАТАЛИЗАТОР BTS

Весьма эффективный метод удаления O_2, H_2, H_2S, CO, COS и винилхлорида из газов и жидкостей основан на использовании специальных активированных реагентов, содержащих тонкодисперсную Cu (выпускаются фирмой «BASF Co.»). Эти реагенты поставляются в окисленном состоянии и могут непосредственно использоваться для удаления восстанавливающих агентов; для удаления кислорода их необходимо предварительно восстановить H_2 или CO при температурах от 120 до 200 °С. Более подробные сведения о реагентах типа «BTS Catalyst» можно найти в каталогах фирмы.

V.З. МЕДНЫЕ ОПИЛКИ

Газ пропускают через слой медных опилок, нагретых до 500—600°С.

V.И. ДЕОКСО (Deoxo), ОКСИСОРБ (Oxisorb) И РИДОКС (Ridox)

Деоксо — выпускаемый промышленностью очиститель с каталитическим действием, предназначенный для удаления O_2 из H_2 при комнатной температуре (присоединяется непосредственно к баллону с газом); выпускается большинством фирм — поставщиков газов. Оксисорб (фирма «Analabs, Inc.») содержит заменяемый брикет, с помощью которого O_2 удаляется из многих газов путем химического взаимодействия с активным металлом; кроме того, он позволяет высушивать газы за счет абсорбции воды на молекулярных ситах. Фирма «Fisher Scientific» недавно начала выпускать новый высокоактивный реагент ридокс в виде гранул, который способен удалять до 99% O_2 из наиболее часто используемых газов.

Эти реагенты, а также катализатор BTS и медные опилки (см. разд. V.З и И), не столь эффективны при удалении следов O_2, как реагенты, указанные в разд. V.Г — V.Е; кроме того, трудно установить, когда они теряют активность.

V.К. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shriver D. F.*, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York, 1969.
2. *Druding L. F.*, J. Chem. Educ., 47, A815 (1970).
3. *Srinivasan S. C., Wiles D. R.*, J. Chem. Educ., 48, 348 (1971).

VI. ПРОСТЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ГАЗОВ

В некоторых случаях представляет интерес определение выделяющихся в ходе реакции газообразных продуктов (например, CO в процессе фотохимического декарбонилирования). Удобный метод качественного определения газов в таких реакциях состоит в пропускании образующихся газообразных соединений (с помощью тока инертного газа и т. п.) через специальные реагенты (некоторые из них приведены в табл. 229). Более подробные сведения по этому вопросу см. в [1, 2].

Таблица 229

Газ	Метод определения и наблюдаемый результат
H_2	Газ пропускают над холодным твердым $PdCl_2$; в отсутствие CO и олефинов выделяется хлористый водород, который легко определить (см. ниже)
HF	Цирконий-ализариновая бумага окрашивается в желтый цвет. Бумагу готовят следующим образом: сухую фильтровальную бумагу пропитывают 5%-ным раствором $Zr(NO_3)_4$ в 5%-ной соляной кислоте; затем помещают в 2%-ный водный раствор натриевой соли ализаринсульфокислоты; полученную бумагу красно-фиолетового цвета промывают и высушивают. Перед употреблением бумагу следует смачивать 50%-ной уксусной кислотой

Продолжение

Газ	Метод определения и наблюдаемый результат
HCl, HBr, HI	Около источника любого из указанных газов следует держать открытую склянку с концентрированным раствором аммиака; при выделении газа образуется плотный белый дым. Можно также поглощать эти газы насыщенным раствором $AgNO_3$ (образуется осадок соответствующего галогенида серебра)
HCN	При поглощении газа концентрированным раствором $AgNO_3$ образуется осадок цианида серебра. Фильтровальная бумага, пропитанная растворами ацетата меди (II) и ацетата бензидина, в присутствии HCN мгновенно окрашивается в синий цвет (этот метод можно использовать также для определения HBr и HI)
H_2CO	Формальдегид количественно осаждается в виде метиленбисдимедона (т. пл. 188 °С) при взаимодействии с димедоном (5,5-диметил-1,3-циклогександионом). Оптимальные условия приготовления реагента [3]: смешивают 6,4 мл насыщенного водного раствора димедона (~4 мг/мл) и 250 мл ацетатного буферного раствора Уолпола (pH 4,6); буферный раствор готовят из 25,5 мл 0,2 М HOAc (12 г/л), 24,5 мл 0,2 М NaOAc (16,4 г/л) и 50 мл воды. Кроме того, формальдегид окрашивает в пурпурный цвет водный раствор хромотроповой кислоты. 0,1 г хромотроповой кислоты (динатриевой соли 4,5-диокси-2,7-нафталиндисульфокислоты) растворяют в 1 мл воды и добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 [4]
H_2S	Фильтровальная бумага, смоченная водным раствором ацетата Pb(II), окрашивается в черный цвет
O_2	Обесцвечивает красно-коричневый раствор пирогаллата калия (раствор 5 г пирогалловой кислоты в 100 мл воды, содержащей 120 г KOH). См. также разд. V
O_3	При действии O_3 на 4%-ный водный раствор KI выделяется I_2. Кроме того, при действии O_3 чернеет серебряная фольга и бумага, пропитанная $MnCl_2$, окрашивается в коричневый цвет. Газ имеет запах клевера или свежескошенного сена
CO	При пропускании газа через водный раствор хлорида Pd(II) выделяется черный осадок Pd (тот же результат наблюдается в случае любого газа, обладающего свойствами восстановителя). Разбавленный водный раствор $KMnO_4/AgNO_3$, подкисленный HNO_3, обесцвечивается под действием CO (образуется MnO_2). Для поглощения CO довольно часто используют аммиачные или кислотные (HCl) растворы Cu_2Cl_2 или Cu_2SO_4; однако этот метод не дает визуального эффекта
CO_2	Осаждается в виде карбоната из растворов $Ca(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$
Cl_2, Br_2, I_2	Иодкрахмальная бумага окрашивается в синий цвет. При действии Br_2 или I_2 (но не Cl_2) фильтровальная бумага, пропитанная водным раствором флуоресцеина, окрашивается в красный цвет
NH_3	Имеет характерный запах; образует плотный белый дым, если рядом находится открытая склянка с концентрированной HCl
SO_2	Мгновенно обесцвечивает водный раствор фуксина или малахитового зеленого, а также иодкрахмальную бумагу
Ацетилен	Окрашивает аммиачный раствор Cu_2Cl_2 в красно-коричневый цвет (образующаяся смесь в сухом состоянии взрывается; хранить влажной)
Этилен	Обесцвечивает разбавленный раствор Br_2 в CCl_4

VIA. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Furman N. H.*, Ed., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. 2, 5th ed., D. Van Nostrand, New York, 1947, pp. 2336—2433.
2. *Файгль Ф.*, Капельный анализ органических веществ, М., Госхимиздат, 1962.
3. *Yoe H., Reid L. C.*, Anal. Chem., 13, 238 (1941).
4. *Cheronis N. D., Ma T. S.*, Organic Functional Group Analysis, Interscience, New York, 1964, p. 505.

VII. ПРОСТЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СУХИХ ГАЗОВ

Некоторые сухие газы легко получить нагреванием сухих твердых веществ * (табл. 230).

Таблица 230 [a]

Газ	Твердые вещества
H_2	UH_3 (нагревают до 650 °C)
H_2S (H_2Se)	S (Se) + парафин
CO_2	$MgCO_3$; сухой лед
$(CN)_2$	$Hg(CN)_2$
C_2F_4	Тефлон
BF_3	$CaF(BF_4)$ или $B_2O_3 + KBF_4$
N_2	NaN_3; $(NH_4)_2Cr_2O_7$
NO	63,8 г KNO_2, 25,2 г KNO_3, 76 г Cr_2O_3, 120 г Fe_2O_3; смесь тщательно перемешивают
N_2O	NH_4NO_3
Cl_2	$CuCl_2$
SiF_4	$BaSiF_6$
GeF_4	$BaGeF_6$
SO_2	$Na_2S_2O_5$
SO_3	$Fe_2(SO_4)_3$

[a] Данные взяты из книги: *Jolly W. L.*, The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, N. Y., 1970, p. 545.

VIII. РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Растворители для кристаллизации, приведенные в табл. 231, расположены в порядке уменьшения полярности. Цифра, стоящая в графе «№», вслед за названием растворителя, соответствует его номеру в табл. 1 (см. гл. 1). При подборе второго компонента смеси (в случае использования смеси растворителей для кристаллизации) рекомендуется применять метод «проб и ошибок». Известен, однако, ряд смесей, подходящих для кристаллизации некоторых соединений, например смесь диэтиловый эфир — метанол (или этанол) для сильно ассоциированных твердых веществ (в особенности амидов, спиртов) и многих природных соединений, а также смесь диэтиловый эфир — петролейный эфир (или бензол) для полярных соединений (в особенности сложных эфиров, спиртов) и углеводородов.

* См., например: *Dodd R. E., Robinson P. L.*, Experimental Inorganic Chemistry, Elsevier, New York, 1954, ch. 3.

Таблица 231

Растворитель	№	Т. кип., °С	Воспламеняемость [а]	Токсичность [а]	Удобен для кристаллизации следующих типов соединений	Второй компонент для смеси растворителей	Примечания [б]
Вода	216	100	0	0	Соли, амиды, некоторые карбоновые кислоты	Ацетон, спирты, диоксан, ацетонитрил	Осадки медленно высушиваются
Уксусная кислота	47	118	+	++	Соли, амиды, некоторые карбоновые кислоты	Вода	Трудно удаляется; обладает резким запахом
Ацетонитрил	40	81,6	+++	+++	Полярные соединения	Вода, диэтиловый эфир, бензол	
Метанол	23	64,5	+++	+	Сложные эфиры, бромсодержащие и нитросоединения и многие другие классы соединений	Вода, диэтиловый эфир, бензол	
Этанол	55	78,3	+++	0		Вода, углеводороды, этилацетат	
Ацетон	8	56	+++	+	Бромсодержащие и нитросоединения, озазоны и многие другие классы соединений	Вода, диэтиловый эфир, углеводороды	Если ацетон не используется в смеси с водой, его необходимо высушивать
Метилцеллозольв	79	124	++	++	Сахара	Вода, бензол, диэтиловый эфир	
Пиридин	111	115,6	+++	++	Нерастворимые соединения с высокими температурами плавления	Вода, метанол, углеводороды	Растворяющая способность зависит от влажности; трудно удаляется

Продолжение

Растворитель	№	Т. кип., °С	Воспламеняемость [а]	Токсичность [а]	Удобен для кристаллизации следующих типов соединений	Второй компонент для смеси растворителей	Примечания [б]
Метилацетат	71	57	++++	++	Сложные эфиры и многие другие классы соединений	Вода, диэтиловый эфир	
Этилацетат	93	77,7	+++	+		Диэтиловый эфир, углеводороды, бензол	
Метиленхлорид	16	40	0	++	Удобен для многих классов соединений; соединения с низкими температурами плавления	Этанол, углеводороды	Легко удаляется и высушивается
Диэтиловый эфир	101	34,5	++++	++		Ацетон, углеводороды	Может «ползти» по стенкам колбы; испаряясь, оставляет на стенках осадок растворенного вещества
Хлороформ	12	61,7	0	++++	Удобен для многих классов соединений; хлорангидриды кислот	Этанол, углеводороды	Легко удаляется и высушивается
Диоксан	92	102	+++	++	Амиды	Вода, бензол, углеводороды	Может образовывать сольваты с некоторыми простыми эфирами
Четыреххлористый углерод	7	76,5	0	++++	Неполярные соединения, хлорангидриды кислот, ангидриды	Диэтиловый эфир, бензол, углеводороды	Реагирует с некоторыми азотсодержащими основаниями, обладает кумулятивным отравляющим действием

Толуол	159	110,6	+++	++	Ароматические соединения, углеводороды	Диэтиловый эфир, этилацетат, углеводороды	
Бензол	137	80,1	+++	+++	Ароматические соединения, углеводороды, молекулярные комплексы	Диэтиловый эфир, этилацетат, углеводороды	Обладает кумулятивным отравляющим действием
Лигроин	—	90—110	+++	+	Углеводороды	Этилацетат, бензол, метиленхлорид	В некоторых случаях следы этанола существенно увеличивают растворяющую способность растворителя
Петролейный эфир (ACS)	—	35—60	++++	+	Углеводороды	Любой растворитель из этого списка, расположенный ниже этанола	
н-Пентан	121	36,1	++++	+	Углеводороды	Любой растворитель из этого списка, расположенный ниже этанола	
н-Гексан	146	69	++++	+	Углеводороды	Любой растворитель из этого списка, расположенный ниже этанола	
Циклогексан	143	80,7	+++	+	Углеводороды	Любой растворитель из этого списка, расположенный ниже этанола	
н-Гептан	170	98,4	+++	+	Углеводороды	Любой растворитель из этого списка, расположенный ниже этанола	

[a] Чем больше знаков + указано в соответствующей графе, тем легче воспламеняется или соответственно более токсичен данный растворитель.

[б] Применения, как правило, относятся к основному растворителю, указанному в списке, а не к смесям.

Таблица 232 [а]

Растворитель	№ [б]	Т. кип., °С	Воспламеняемость [в]	Токсичность [в]	Примечания
Бензол	137	80,1	+++	+++	Склонен к образованию эмульсий; удобен для экстракции алкалоидов и фенолов из буферных растворов
2-Бутанол	102	99,5	+	+++	Высококипящий растворитель; удобен для экстракции растворимых в воде высокополярных соединений из буферных растворов
н-Гексан *н*-Гептан	146 170	69 98,4	++++ +++	+ +	Эти углеводороды легко высушиваются; плохо экстрагируют полярные соединения
Диизопропиловый эфир	—	69	+++	++	При длительном хранении может образовывать взрывоопасные перекиси; удобен для экстракции кислот из фосфатных буферных растворов
Диэтиловый эфир	101	34,5	++++	++	Абсорбирует большие количества воды; удобен для экстракции различных классов соединений

Метиленхлорид	16	40	0	++	Может образовывать эмульсии
н-Пентан	121	36,1	++++	+	Легко высушивается; плохо экстрагирует полярные соединения
Фреон 11 Фреон 113	—	24 47,7	0 0	+ +	Удобны для экстракции летучих неполярных соединений; довольно дорогие растворители
Хлороформ	12	61,7	0	++++	Может образовывать эмульсии; легко высушивается
Четыреххлористый углерод	7	76,5	0	++++	Легко высушивается; удобен для экстракции неполярных соединений
Этилацетат	93	77,1	+++	+	Абсорбирует большие количества воды; удобен для экстракции полярных соединений

[а] Данные этой таблицы заимствованы главным образом из «Introduction to Organic Research» — неопубликованного руководства отделения химии Массачусетского технологического института (*Traficante D.*, частное сообщение) и из статьи: *Craig L. C.*, *Craig D.* In «Technique in Organic Chemistry», Vol. 3, Weissberger, Ed., New York, Interscience, 1950, p. 301.

[б] Номер соединения соответствует его номеру в табл. 1 «Свойства растворителей и некоторых жидкостей» (см. гл. 1).

[в] Чем больше знаков + указано в соответствующей графе, тем легче воспламеняется или соответственно более токсичен данный растворитель.

IX. РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ (ТАБЛ. 232)

Эмульсии, которые могут образовываться при экстракции из водных растворов органическими растворителями, ухудшают разделение или даже делают его невозможным. Образованию эмульсий способствует щелочная среда, разрушению эмульсий — добавление разбавленной серной кислоты (разумеется, если это допустимо). Для разрушения эмульсий рекомендуются следующие основные методы: насыщение водной фазы солью ($NaCl$, Na_2SO_4 и т. д.), добавление несколько капель спирта или эфира (в особенности, если органической фазой служит $CHCl_3$), центрифугирование смеси как один из наиболее эффективных методов.

X. ВЫСУШИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ

X.А. АГЕНТЫ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

1. Наилучшими агентами для этих целей являются вещества, которые могут быстро и необратимо реагировать с водой (и не способны реагировать с растворителем или растворенными веществами); эти вещества, как правило, и наиболее опасны, поэтому их следует применять лишь после основательной предварительной осушки жидкости менее эффективным высушивающим агентом (табл. 233). Энергичные осушители почти всегда используют только для высушивания растворителя перед перегонкой или в процессе перегонки (см. также разд. V о методах удаления кислорода из газов и жидкостей). $MgClO_4$, являющийся одним из наиболее эффективных высушивающих агентов, не рекомендуется использовать, так как он растворим во многих растворителях и, кроме того, неумелое обращение с ним может привести к взрыву.

2. Для высушивания растворов или растворителей наиболее часто используются адсорбирующие и абсорбирующие агенты, приведенные в табл. 234.

X.Б. АГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСИКАТОРОВ И ХЛОРКАЛЬЦИЕВЫХ ТРУБОК

1. Для высушивания твердых веществ (в сушильном пистолете или эксикаторе), жидкостей и масел (в эксикаторе) или газов (в барботере либо хлоркальциевой трубке), а также для предупреждения попадания влаги в сосуды (с помощью хлоркальциевой трубки) рекомендуется использовать $CaCl_2$, $CaSO_4$, KOH, P_2O_5, H_2SO_4. Обычно применяют P_2O_5, однако необходимо следить, чтобы поверхность его была свежей (белого цвета) и рыхлой; когда он расплывается, его заменяют свежим. H_2SO_4 не следует использовать при низком давлении. Подробно о контроле атмосферы в сухих боксах см. в [2].

2. Для предупреждения попадания CO_2, содержащегося в воздухе, в сосуды, используют хлоркальциевые трубки, заполненные аскаритом (тонкоизмельченной $NaOH$); можно также использовать сухую известь CaO.

3. Для удаления остатков углеводородных растворителей из твердых веществ используют парафиновые стружки.

Таблица 233

Высушивающий агент	Продукты, образуемые при взаимодействии с водой	Примечания
Na [а]	$NaOH$, H_2	Очень удобен для высушивания насыщенных углеводородов и простых эфиров; *нельзя* использовать при работе с галогенсодержащими соединениями
CaH_2	$Ca(OH)_2$, H_2	Один из наиболее эффективных высушивающих агентов; высушивает медленнее, чем $LiAlH_4$, но столь же эффективен и менее опасен
$LiAlH_4$ [б]	$LiOH$, $Al(OH)_3$, H_2	Следует использовать только для высушивания инертных растворителей [углеводородов, арилгалогенидов (но не алкилгалогенидов), простых эфиров]; реагирует с активными атомами водорода и большинством функциональных групп (галогены, карбонильные, нитрогруппы и т. д.). При работе с этим веществом следует принимать особые меры предосторожности; его избыток можно разрушить медленным добавлением этилацетата
BaO или CaO	$Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$	Высушивают медленно, но эффективно; удобны в основном для высушивания спиртов и аминов; не следует использовать для высушивания жидкостей, чувствительных к действию сильных оснований
P_2O_5	HPO_3, H_3PO_4, $H_4P_2O_7$	Действует очень быстро и эффективно; продукты взаимодействия с водой являются сильными кислотами. При использовании этого агента рекомендуется предварительное высушивание. Следует использовать для высушивания только инертных соединений (в особенности углеводородов, простых эфиров, галогенсодержащих углеводородов, кислот, ангидридов)

[а] Фирма «J. T. Baker Co.» выпускает сплав 10% Na и 90% Pb (поступает в продажу под названием «Dri-Na»); этот сухой высушивающий гранулированный агент очень медленно реагирует с воздухом, но так же эффективен при высушивании простых эфиров и других веществ, как натриевая проволока. См. [1, т. 5, стр. 324].

[б] Менее опасный, но столь же эффективный высушивающий агент $Na(CH_3OCH_2CH_2O)_2AlH_2$, поступающий в продажу под названием «Vitride» (выпускает фирма «Realco Chemical Company»).

Таблица 234

Высушивающий агент	Емкость [а]	Скорость высушивания [б]	Примечания
$CaSO_4$	$^1/_2H_2O$	Очень высокая (1)	Поступает в продажу под названием «дриерит» с цветным индикатором или без него; очень эффективен. Безводный $CaSO_4$ с индикатором $CoCl_2$ имеет голубую окраску; когда агент поглощает воду, индикатор окрашивается в розовый цвет ($CoCl_2$ может образовывать гидрат с 6 молекулами воды, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$); $CaSO_4$ можно использовать при температуре от —50 до 86 °С. Некоторые органические растворители выщелачивают или изменяют окраску $CoCl_2$ (ацетон, спирты, пиридин и другие)
$CaCl_2$	$6H_2O$	Очень высокая (2)	Не очень эффективен; следует использовать только для высушивания углеводородов и алкилгалогенидов (образует сольваты, комплексы и реагирует с многими азот- и кислородсодержащими соединениями)
$MgSO_4$	$7H_2O$	Высокая (4)	Весьма эффективен при высушивании различных соединений; очень инертен, но может иметь слабокислую реакцию (поэтому его не следует использовать для высушивания соединений, чувствительных к действию кислот). Может растворяться в некоторых органических растворителях
Молекулярное сито 4А	Высокая	Высокая (30)	Очень эффективно: рекомендуется предварительное высушивание обычным высушивающим агентом (более подробно о молекулярных ситах см. ниже). Весьма эффективным агентом является также сито 3А
Na_2SO_4	$10H_2O$	Низкая (290)	Очень мягкий, малоэффективный, медленно действующий недорогой агент; обладает высокой емкостью; удобен для предварительного высушивания; при его использовании раствор не следует нагревать
K_2CO_3	$2H_2O$	Высокая	Удобен для высушивания сложных эфиров, нитрилов, кетонов и в особенности спиртов; не следует использовать для высушивания кислот
NaOH, KOH	Очень высокая	»	Очень эффективны, но используются только для инертных растворов, в которых эти агенты нерастворимы; особенно удобны для высушивания аминов
H_2SO_4	То же	Очень высокая	Очень эффективна, но используется только для высушивания насыщенных или ароматических углеводородов или их галогенпроизводных (реагирует с олефинами и другими соединениями основного характера)
Окись алюминия или силикагель	»	То же	Особенно удобны для высушивания углеводородов. Агенты необходимо тщательно измельчать; их можно регенерировать нагреванием (силикагель при 300 °С, окись алюминия при 500 °С)

[а] Определяется максимальным количеством воды (в молях), которое поглощает 1 моль агента.

[б] Относительная оценка. Цифра в скобках в этой графе для первых пяти высушивающих агентов характеризует скорость высушивания бензола: меньшая величина соответствует более высокой скорости высушивания; для медленно действующих агентов порядок может измениться при изменении растворителя.

X.В. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

Синтетические цеолиты (алюмосиликаты) представляют собой вещества с размерами пор, позволяющими селективно адсорбировать молекулы с узким интервалом размеров [1, 3]. Синтетические цеолиты выпускают фирмы «Fisher Scientific Co.», «Union Carbide», «Matheson» и др. (См. табл. 235.)

Таблица 235

Тип цеолита	Размер пор, Å	Примечания
3A	3	Адсорбирует H_2O, NH_3 (не адсорбирует C_2H_6); эффективен при высушивании полярных жидкостей
4A	4	Адсорбирует H_2O, EtOH, H_2S, CO_2, SO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 (не адсорбирует C_3H_8 и углеводороды более высокого молекулярного веса); эффективен при высушивании неполярных жидкостей и газов
5A	5	Адсорбирует *н*-C_4H_9OH и *н*-C_4H_{10} (не адсорбирует изомерные им соединения и циклические соединения с числом атомов углерода 4 и больше)
10X	8	Адсорбирует сильно разветвленные углеводороды и ароматические соединения; используется для очистки и высушивания газов
13X	10	Адсорбирует ди-*н*-бутиламин (не адсорбирует три-*н*-бутиламин); особенно эффективен при высушивании гексаметилфосфорамида $[(CH_3)_2N]_3PO$

X.Г. ТИТРОВАНИЕ ПО КАРЛУ ФИШЕРУ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

Титрование по Фишеру — один из наиболее чувствительных методов определения очень малых количеств воды в органических жидкостях. Реактив Фишера представляет собой раствор иода, двуокиси серы и пиридина, чаще всего в метаноле, используемом в качестве растворителя; вместо метанола можно применять метилцеллозольв, диоксан или ледяную уксусную кислоту, но пиридин является необходимым компонентом реактива.

$$H_2O + I_2 + SO_2 + Py\ (\text{избыток}) \longrightarrow 2Py \cdot HI + Py \cdot SO_3,$$

$$Py \cdot SO_3 + CH_3OH \longrightarrow Py^{+}H\,CH_3OSO_2^{-}.$$

Метанол мешает определению воды в простых виниловых эфирах, поэтому вместо него следует использовать метилцеллозольв. Растворы реактива выпускают разные фирмы, в частности «Fisher Scientific Co.», «A. H. Thomas»; фирма «A. H. Thomas» выпускает также реактив с установленным титром. Более подробно метод описан в книге [4]. Детальное исследование титрования по Фишеру можно найти в книге [5].

Более быстрым и универсальным является определение воды методом газожидкостной хроматографии с использованием колонок, заполненных поропаком (Poropac) [6]. Детальное описание метода имеется в материалах «Trace Water Analysis in Organics» фирмы «Fisher Scientific Co.»; метод позволяет обнаружить от 10^{-4} до 10^{-3}% воды и характеризуется высокой точностью и воспроизводимостью.

Обзор других методов определения воды приведен в книге [7].

X.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Физер Л., Физер М.*, Реагенты для органического синтеза, т. I—V, «Мир», М., 1970—1971.
2. *Druding L. F.*, J. Chem. Educ., 47, A815 (1970).
3. *Brack D. W.*, J. Chem. Educ., 41, 768 (1964).
4. *Cheronis N. D., Ma T. S.*, Organic Functional Group Analysis, Interscience, New York, 1964, pp. 472—475.
5. *Mitchell J., Smith D.*, Aquametry, Interscience, New York, 1948.
6. *Hogan J., Engel R., Stevenson H.*, Anal. Chem., 42, 249 (1970).
7. Organic Solvents, in «Techniques of Chemistry», Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1971.

XI. РАСТВОРИТЕЛИ И БАНИ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ И ОХЛАЖДЕНИЯ

Довольно часто проведение эксперимента требует поддержания температуры, отличающейся от температуры в лаборатории. В тех случаях, когда необходимо поддерживать точную температуру, удобнее всего использовать жидкие бани. Если требуется установить температуру выше комнатной, для бани можно использовать любую жидкость, обладающую низкой вязкостью при заданной температуре и кипящую при температуре, превышающей заданную по крайней мере на 20—30 °С. Безусловно, при выборе жидкости для бани следует принимать во внимание и такие факторы, как стоимость, токсичность и воспламеняемость. В табл. 236 приведены жидкости, которые наиболее часто используются в банях для нагревания, а также некоторые жидкости, применяемые реже, но позволяющие поддерживать высокие температуры или «работающие» в широком температурном диапазоне. Многие из этих жидкостей можно также применять в качестве растворителей в реакциях, проводимых при высоких температурах. В табл. 237 приведены некоторые часто применяемые в лабораторной практике смеси (жидкие при комнатной температуре), которые можно использовать и при очень низких температурах в качестве термостатирующих жидкостей и растворителей. Существует довольно много органических жидкостей, которые могут «работать» при низких температурах, вплоть до —50 °С.

Большинство лабораторий имеет в своем распоряжении различные средства для получения и поддержания температур выше комнатной (например, горелки Бунзена, плитки для нагревания и т. д.), однако далеко не каждая лаборатория располагает аппаратурой для охлаждения. Поэтому в табл. 238 и 239 этого раздела представлены обычные методы охлаждения систем до определенных температур, позволяющие обойтись без применения дорогостоящей аппаратуры.

XI.А. ЖИДКОСТИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В БАНЯХ ДЛЯ НАГРЕВАНИЯ

Данные, приведенные в табл. 236, заимствованы главным образом из книги [1]. Состав систем в таблице указан в весовых процентах. Об использовании расплавов солей в высокотемпературных банях см. в разд. V гл. 1.

Таблица 236

Жидкость	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Рабочий интервал температур [а], °C	Температура воспламенения, °C	Примечания
H_2O	0	100	0—80	Нет	Удобна для использования в узком температурном интервале
Этиленгликоль	—12	197	От —10 до 180	115	Дешев; воспламеняется; трудно удалить из аппаратуры
Силиконовое масло DC 330 [б]	< —148	—	30—280	290	Становится вязким при низких температурах
20% H_3PO_3, 80% H_3PO_4	< 20	—	20—250	Нет	Смесь растворима в воде; не воспламеняется; оказывает корродирующее действие; «дымит» при высоких температурах
Триэтиленгликоль	—5	287	0—250	156	Растворим в воде; стабилен
Силиконовое масло DC 550 [б]	—60	—	0—250	310	Не оказывает корродирующего действия; может использоваться вплоть до 400 °C в атмосфере N_2
Глицерин	18	290	От —20 до 260	160	Способен к переохлаждению; растворим в воде; нетоксичен; представляет собой вязкую жидкость
Парафин	~50	—	60—300	199	Воспламеняется
H_2SO_4	10	330	20—300	Нет	Оказывает корродирующее действие, опасна в обращении; не воспламеняется
33% H_3PO_3, 67% H_3PO_4	—	—	125—340	»	Оказывает корродирующее действие, опасна в обращении; не воспламеняется

Продолжение

Жидкость	Т. пл., °C	Т. кип., °C	Рабочий интервал температур [a], °C	Температура воспламенения, °C	Примечания
Дибутилфталат	—	340	150—320	—	Вязкая жидкость при низких температурах
Сплав Вуда (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd)	70	—	70—350	—	Окисляется при длительном использовании выше 250 °C
Ртуть	—40	357	От —35 до 350	Нет	Не воспламеняется; стабильна; пары обладают высокой токсичностью
Тетракрезилсиликат	< —48	~440	20—400	—	Не оказывает корродирующего действия; нетоксичен; огнестоек; дорог
Сера	113	445	120—400	207	Воспламеняется; обладает высокой вязкостью
51,3% KNO_3, 48,7% $NaNO_3$	219	—	230—500	Нет	Смесь стабильна на воздухе; является сильным окислителем; не воспламеняется
40% $NaNO_2$, 7% $NaNO_3$, 53% KNO_3	142	—	150—500	»	Не оказывает корродирующего действия; не воспламеняется; медленно окисляется при низких температурах
Свинец	327	1613	350—800	»	Имеет высокий удельный вес; пары токсичны
40% NaOH, 60% KOH	167	—	200—1000	»	Смесь оказывает корродирующее действие и опасна в обращении

[a] Диапазон температур, в котором наиболее удобно и безопасно использовать открытую баню с данной жидкостью или расплавом.
[б] Фирма «Dow Corning».

XI.Б. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

В табл. 237 представлены смеси растворителей, характеризующихся низкими температурами замерзания, но с температурами кипения выше или близкими к комнатной. Эти смеси служат хорошими растворителями при низких температурах и в условиях эксперимента в большинстве случаев замерзают при температурах, значительно ниже тех, что

Таблица 237

Вещество	Содержание об. %	Т. пл., °С
Четыреххлористый углерод	49	—81
Хлороформ	51	
Хлороформ	31	—100
Трихлорэтилен	69	
Хлороформ	27	—111
Метиленхлорид	60	
Четыреххлористый углерод	13	
Хлороформ	20	—139
транс-1,2-Дихлорэтилен	14	
Трихлорэтилен	21	
Этилбромид	45	
Хлороформ	14,5	—150
Метиленхлорид	25,3	
Этилбромид	33,4	
транс-1,2-Дихлорэтилен	10,4	
Трихлорэтилен	16,4	
Метилхлорид	25	—154
Диметиловый эфир	75	
н-Пентан	64,5	<—180
Метилциклогексан	24,4	
н-Пропанол	11,1	

приведены в таблице. Так как многие из указанных здесь веществ представляют собой высокохлорированные соединения и (или) способны дейтерироваться, они являются прекрасными низкотемпературными растворителями для ЯМР.

XI.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БАНИ

В табл. 238 приведены два типа систем для низкотемпературных бань. Системы первого типа получают вливанием жидкого азота (т. кип. —196 °С) в растворитель при перемешивании до тех пор, пока не образуется вязкая масса. Температуру можно поддерживать постоянной за счет периодического добавления жидкого азота, следя за тем, чтобы смесь оставалась вязкой. Данные о таких системах заимствованы

из статьи [2]. Системы второго типа получают добавлением небольших кусочков сухого льда к растворителю; эту процедуру заканчивают в тот момент, когда небольшой избыток сухого льда остается покрытым сильно охлажденным растворителем. Температуру смеси поддерживают добавлением новых порций сухого льда. Данные об этих системах взяты

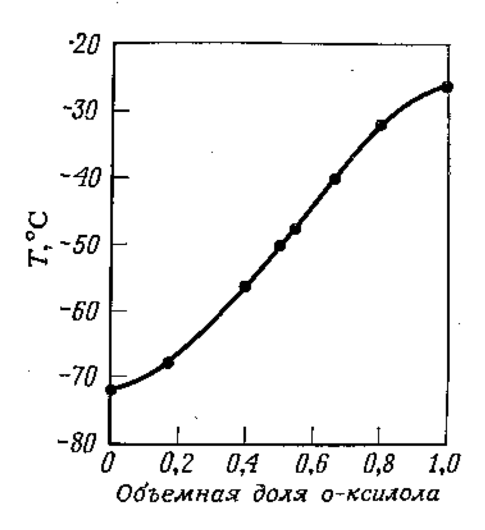


Рис. 51. Температура смесей сухой лед — *о*-ксилол, *п*-ксилол в равновесном состоянии.

в основном из статьи [3]. В этой статье описана методика применения сухого льда в смесях с *о*- и *м*-ксилолом различного состава. Зависимость температуры смеси от объемной доли *о*-ксилола представлена на рис. 51.

Таблица 238

Система	°C	Система	°C
п-Ксилол — N_2	13	Тиофен — N_2	—38
п-Диоксан — N_2	12	3-Гептанон — CO_2	—38
Циклогексан — N_2	6	Ацетонитрил — N_2	—41
Бензол — N_2	5	Пиридин — N_2	—42
Формамид — N_2	2	Ацетонитрил — CO_2	—42
Анилин — N_2	—6	Хлорбензол — N_2	—45
Циклогептан — N_2	—12	Циклогексанон — CO_2	—46
Бензонитрил — N_2	—13	*м*-Ксилол — N_2	—47
Этиленгликоль — CO_2	—15	*н*-Бутиламин — N_2	—50
о-Дихлорбензол — N_2	—18	Диэтилкарбитол — CO_2	—52
Тетрахлорэтан — N_2	—22	*н*-Октан — N_2	—56
Четыреххлористый углерод — N_2	—23	Хлороформ — CO_2	—61 (—77)
Четыреххлористый углерод — CO_2	—23	Хлороформ — N_2	—63
м-Дихлорбензол — N_2	—25	Метилиодид — N_2	—66
Нитрометан — N_2	—29	Карбитолацетат — CO_2	—67
о-Ксилол — N_2	—29	*трет*-Бутиламин — N_2	—68
Бромбензол — N_2	—30	Этанол — CO_2	—72
Иодбензол — N_2	—31	Трихлорэтилен — N_2	—73

Продолжение

Система	°C	Система	°C
Бутилацетат — N_2	−77	Диэтиловый эфир — CO_2	−100
Ацетон — CO_2	−77	*н*-Пропилиодид — N_2	−101
Изоамилацетат — N_2	−79	*н*-Бутилиодид — N_2	−103
Акрилонитрил — N_2	−82	Циклогексен — N_2	−104
Двуокись серы — CO_2	−82	Изооктан — N_2	−107
Этилацетат — N_2	−84	Этилиодид — N_2	−109
Метилэтилкетон — N_2	−86	Сероуглерод — N_2	−110
Акролеин — N_2	−88	Бутилбромид — N_2	−112
Нитроэтан — N_2	−90	Этилбромид — N_2	−119
Гептан — N_2	−91	Ацетальдегид — N_2	−124
Циклопентан — N_2	−93	Метилциклогексан — N_2	−126
Гексан — N_2	−94	*н*-Пентан — N_2	−131
Толуол — N_2	−95	1,5-Гексадиен — N_2	−141
Метанол — N_2	−98	Изопентан — N_2	−160

XI.Г. ОХЛАЖДАЮЩИЕ СМЕСИ ИЗ СОЛИ И ЛЬДА

Охлаждающие смеси из соли и льда, приведенные в табл. 239, получают смешением соли (имеющей температуру, близкую к комнатной) с водой или льдом, находящимися при температуре, указанной в таблице, в определенном соотношении. Приведенные в таблице температуры охлаждающих смесей на практике часто трудно достижимы и могут зависеть от скорости перемешивания и степени измельчения льда.

Таблица 239

Вещество	Начальная температура, °C	г/100 г H_2O	Температура охлаждающей смеси, °C
Na_2CO_3	−1 (лед)	20	−2,0
NH_4NO_3	20	106	−4,0
$NaC_2H_3O_2$	10,7	85	−4,7
NH_4Cl	13,3	30	−5,1
$NaNO_3$	13,2	75	−5,3
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	10,7	110	−8,0
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	−1 (лед)	41	−9,0
KCl	0 (лед)	30	−10,9
KI	10,8	140	−11,7
NH_4NO_3	13,6	60	−13,6
NH_4Cl	−1 (лед)	25	−15,4
NH_4NO_3	−1 (лед)	45	−16,8
NH_4SCN	13,2	133	−18,0
NaCl	−1 (лед)	33	−21,3
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0 (лед)	81	−21,5
H_2SO_4 (66,2%)	0 (лед)	23	−25
NaBr	0 (лед)	66	−28
H_2SO_4 (66,2%)	0 (лед)	40	−30
C_2H_5OH (4°)	0 (лед)	105	−30
$MgCl_2$	0 (лед)	85	−34
H_2SO_4 (66,2%)	0 (лед)	91	−37
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0 (лед)	123	−40,3
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	0 (лед)	143	−55

XI.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Egly R.*, Heating and Cooling, in «Technique in Organic Chemistry», Vol. 3, Part 2, Weissberger, Ed., Interscience, New York, 1957, p. 152.
2. *Randeau R. E.*, J. Chem. Eng. Data, **11**, 124 (1966).
3. *Phipps A. M.*, *Hume D. N.*, J. Chem. Educ., **45**, 664 (1968).

XII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Наиболее точным методом определения молекулярного веса, требующим, однако, применения весьма дорогого оборудования, является масс-спектрометрия. Поэтому до сих пор в большинстве случаев используют методы, основанные на понижении (депрессии) температуры замерзания и плавления (криоскопия) или возрастании температуры кипения растворителя (эбулиоскопия) при смешении его с неизвестным веществом. В каждом из указанных случаев молекулярный вес вычисляют по уравнению

$$\text{мол. вес.} = \frac{100Kw}{W\,\Delta t}$$

где K — величина мольяльной депрессии (криоскопическая постоянная) или мольяльного повышения температуры (эбулиоскопическая постоянная) растворителя, w — вес растворенного вещества, W — вес растворителя, Δt — депрессия или возрастание температуры (в градусах). При использовании этих методов достаточно 20 мг исследуемого вещества. Метод Раста позволяет определять молекулярный вес нелетучих твердых веществ по депрессии *температуры плавления* твердого «растворителя», например камфоры; этот метод более прост и характеризуется большей точностью, чем *криоскопический*, так как последний зависит от депрессии *температуры замерзания* жидкого растворителя. Данные, приведенные в табл. 240 и 241, заимствованы из изданий [1, 2], в которых обсуждаются основные методы измерения молекулярных весов.

Методы измерения молекулярных весов, в том числе сравнительно недавно разработанный масс-спектрометрический метод, обсуждаются в обзоре [3].

Таблица 240

Растворители, используемые в методе Раста	Т. пл., °С	K, °С	Растворители, используемые в криоскопическом методе	Температура замерзания, °С	K, °С
Бензофенон	48	9,8	Аммиак	—77,7	0,957
Бифенил	70	8,0	Бензол	5,5	5,12
Борнеол	202	35,8	Вода	0,0	1,86
Борниламин	164	40,6	Серная кислота	10,5	6,81
Камфен	49	31,08	Уксусная кислота	16,7	3,9
Камфора [a]	178	39,7	Циклогексан	6,5	20,0
Камфорхинон	190	45,7			
Нафталин	80,2	6,9			
Перилен	276	25,7			
Трибромфенол	96,0	20,4			
Циклопентадеканон	65,6	21,3			

[a] Величина K уменьшается, если концентрация растворенного вещества меньше ~0,2 М.

Таблица 241

Растворители, используемые для эбулиоскопии	Т. кип., °C	K, °C
Ацетон	56	1,76
Бензол	80	2,53
Вода	100	0,512
Нитробензол	210	5,24
н-Октан	126	4,02
Толуол	110	3,33
Уксусная кислота	118	3,07
Хлорбензол	132	4,15
Хлороформ	60	3,63
Циклогексан	81	2,79
Четыреххлористый углерод	76	5,03
Этанол	78	1,22

По изопиестическому методу раствор стандартного вещества (s) приводится в равновесие с раствором неизвестного вещества (x) в замкнутой системе при постоянной температуре до тех пор, пока давление паров над обоими растворами не уравнивается. В состоянии равновесия мольные доли веществ s и x в растворах должны быть равны. Молекулярный вес вычисляется из данных по изменению объема. Если M — молекулярный вес; W — вес; V_s, V_x — конечные объемы двух растворов соответственно; d — плотность растворителя, то

$$\frac{W_x/M_x}{W_x/M_x + V_x d/M_{\text{растворитель}}} = \frac{W_s/M_s}{W_s/M_s + V_s d/M_{\text{растворитель}}}.$$

Близкий к описанному *парофазный осмометрический метод* основан на переносе чистого растворителя к раствору неизвестного вещества в том же растворителе в цикле испарение — конденсация. Этот перенос является адиабатическим процессом, приводящим к определенной разности температур между чистым растворителем и раствором за счет теплоты испарения, выделяющейся в ходе процесса. Указанная разность пропорциональна разности давлений паров над растворителем и раствором и, следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества и зависит от типа растворителя *.

XII.А. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pasto, Johnson*, Organic Structure Determination, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, N. J., 1969, p. 73ff.
2. *Jolly W. L.*, The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1970, p. 284.
3. *Bennett C. E., et al.*, Am. Laboratory, 3, 67 (1971).

XIII. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ С НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Табл. 241а заимствована из справочника «A Condensed Laboratory Handbook» (E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, 1971, pp. 20—27). Большая часть данных, приведенных в таблице, взята из

* Более подробные сведения содержатся в публикациях фирмы «Hewlett-Packard» («F and M Scientific Division»).

Вещество	Физическое состояние: жидкость (ж), твердое (т), газ (г)	Температура вспышки (в закрытом тигле), °C	Температура самовоспламенения, °C	Температура кипения, °C	Пределы воспламенения, об. %		Вредные воздействия			
					нижний	верхний	раздражает кожу	раздражает глаза	раздражает дыхательные пути	токсично
Азотная кислота	ж						+	+	+	+
Аммиак (безводный)	г		650	−33,38	16	25	+	+	+	+
Анилин	ж	70	770	184	1,3		+	+	+	+
Ацетальдегид	ж	−38	185	20,8	4,1	55	+	+	+	+
Ацетилхлорид	ж	4	390	51			+	+	+	+
Ацетон (диметилкетон)	ж	−18	538	56,2	2,6	12,8	+	+	+	+
Бензол	ж	−11	562	80,1	1,3	7,1	+	+	+	+
Бериллий (пыль или порошок)	т						+	+	+	+
Бром	ж			58,8			+	+	+	+
Бутиловый спирт	ж	29	363	117	1,4	11,2	+	+		+
Винилхлорид	г		472	−12,7	4	22	+			+
Гексан (нормальный)	ж	−21,6	201	69	1,1	7,5		+		+
Гидразин (безводный)	ж	38	24—271	113,5	4,7	100		+	+	+
Гидроокись калия	т, ж						+	+	+	+
Гидроокись натрия	т						+	+	+	+
Гипохлорит кальция	т						+	+	+	+
Диборан	г		38—46		0,9	98			+	+
Диметиламин	г		430	7	2,8	14,4	+	+	+	+
Диоксан-1,4	ж	12	180	102	2	22	+	+	+	+
Калий	т						+	+	+	+
Карбид кальция	т						+	+	+	+
Крезол (орто)	ж	81	598	190,1	1,4 при 149 °C		+			+
Крезол (мета) } Крезол (пара) }	ж	94	558	201,9	1,1 при 150 °C		+			+
Ксилол (мета)	ж	29	528	139,1	1,1	7,0	+		+	+
Ксилол (орто)	ж	32	464	144,4	1,0	6,0	+		+	+
Ксилол (пара)	ж	27	528	138,4	1,1	7,0	+		+	+
Магний (в том числе сплавы)	т									

Таблица 241а

Предельно допустимая концентрация паров, 10^{-4} %	Взрывоопасность	Средства для тушения								Хранение			
		вода	распыленная вода	нельзя тушить водой	«спиртовая» пена	пена	углекислый газ	сухие порошковые составы	специальные порошки	тщательно изолировать (И) или хранить отдельно (О)	защищать от механических повреждений	защищать от нагревания, искры	защищать от влаги
2	+		+							О	+		
50			+				+	+		О	+	+	
5	ВС		+		+		+	+		О	+		
200	ВС	+	+		+		+	+		И	+	+	
5 ?	ВС			+			+	+			+	+	+
1000	ВС		+		+		+	+		О	+		
25	ВС		+			+	+	+		И	+		
0,002 *	ВС			+					+	И	+		+
0,1		+								О	+		+
100	ВС				+		+	+			+		
500	ВС						+	+			+	+	
500	ВС					+	+	+			+	+	
1	ВС	+			+		+	+		О	+	+	
		+								О	+		+
2 *		+								О	+		+
			+							О	+		+
0,1				+			+			И	+		
	ВС						+	+					
100	ВС	+			+		+	+		И	+		
	+			+				+	+	И	+	+	
	ВС			+					+	И	+		+
5	ВС		+			+	+	+		О	+		
5	ВС		+			+	+	+		О	+		
			+			+	+	+		О	+		
200	ВС		+			+	+	+			+	+	
200	ВС		+			+	+	+			+	+	
200	ВС		+			+	+	+			+	+	
	+			+					+	И	+		+

Вещество	Физическое состояние: жидкость (ж), твердое (т), газ (г)	Температура вспышки (в закрытом тигле), °C	Температура самовоспламенения, °C	Температура кипения, °C	Пределы воспламенения, об. %		Вредные воздействия			
					нижний	верхний	раздражает кожу	раздражает глаза	раздражает дыхательные пути	токсично
Метиламин	г		430	−6,3	4,9	20,7	+	+	+	+
Метилметакрилат	ж	4,5 (в открытом тигле)		100			+	+	+	+
Метиловый спирт	ж	11	464	64,5	7,3	36			+	+
Натрий	т						+	+	+	+
Нафталин	т	79	526	218	0,9	5,9	+	+	+	+
Нитрат аммония	т							+	+	+
Нитрат калия	т							+		+
Нитрат свинца	т									+
Нитрат серебра	т						+	+	+	+
Нитрат стронция	т									+
Нитрат целлюлозы	т	13						+		+
Нитроанилин	т	200								+
Нитробензол	ж	87	482	211	1,8 при 93 °C			+		+
Перекись ацетила (25%-ный раствор)	ж						+	+	+	+
Перекись бария	т									+
Перекись бензоила	т									+
Перекись водорода [(27,5—52)%-ный раствор]	ж						+	+	+	+
Перекись натрия	т						+	+	+	+
Перманганат калия	т							+		
Перхлорат аммония	т									+
Пикриновая кислота	т		>300					+	+	+
Сероводород	г		260	−54,4	4,3	45		+	+	+
Сероуглерод	ж	−30	100	46,2	1,3	4,4	+	+	+	+
Серная кислота	ж						+	+	+	+
Соляная кислота	ж						+	+	+	+
Стирол	ж	32	490	146	1,1	6,1	+	+	+	+

Продолжение

Предельно допустимая концентрация паров, 10^{-4} %	Взрывоопасность	Средства для тушения								Хранение			
		вода	распыленная вода	нельзя тушить водой	«спиртовая» пена	пена	углекислый газ	сухие порошковые составы	специальные порошки	тщательно изолировать (И) или хранить отдельно (О)	защищать от механических повреждений	нагревания, искры	влаги
	ВС						+	+					
	ВС					+	+	+		О	+	+	
200	ВС	+	+		+		+	+			+	+	
	+			+				+	+	И	+	+	+
	ВС	+				+	+	+		О	+	+	
	+	+								О	+		
	+	+								О	+		+
	+	+								О	+		+
		+								О	+		
		+								О	+		
	+	+	+		+					И	+	+	
1			+			+	+	+			+	+	+
1	ВС		+			+	+	+		О	+	+	
	+			+				+		И	+	+	
5 *	+			+					+	О	+		+
	+	+								И	+		
1	+	+								И	+		
	+			+				+		О	+		+
	+	+								О	+		
	+	+								И	+	+	
0,1 *	+	Не тушить								И	+	+	
10	ВС						+	+		И	+	+	
10	ВС						+	+		И	+	+	
1 *								+		О	+		+
5	+	+							+	О	+		
100	ВС		+			+	+	+			+	+	

Вещество	Физическое состояние: жидкость (ж), твердое (т), газ (г)	Температура вспышки (в закрытом тигле), °C	Температура самовоспламенения, °C	Температура кипения, °C	Пределы воспламенения, об. %		Вредные воздействия			
					нижний	верхний	раздражает кожу	раздражает глаза	раздражает дыхательные пути	токсично
Сульфид натрия	т						+	+		+
Тетраэтилсвинец	ж	93					+	+	+	+
Толуол	ж	4	536	110,6	1,4	6,7		+	+	+
Триметиламин	г		190	2,9	2,0	11,6	+	+	+	+
Тринитробензол	т								+	+
Уксусная кислота (ледяная)	ж	42	428	118	5,4	16 при 100 °C	+	+	+	+
Уксусный ангидрид	ж	54	390	139,6	2,9	10,3	+	+	+	+
Фенол (карболовая кислота)	т	81	727	181,8			+	+	+	+
Фосфор (красный)	т		260	280				+		+
Фосфор (белый или желтый)	т		35	287			+	+	+	+
Фтор	г						+	+	+	+
Фтористоводородная кислота	ж			19,4			+	+	+	+
Хлор	г						+	+	+	+
Хлорат калия	т									+
Хлорбензол моно-	ж	29	638	132	1,3	7,1	+	+	+	+
Хлорная кислота	ж						+	+	+	+
Хлорсульфоновая кислота	ж						+	+	+	+
Цианамид	т	141 (плавится при 45)					+	+	+	+
Цианид калия	т						+			+
Цианид кальция	т						+	+	+	+
Цианистый водород	ж	−18	538	26	6	41	+		+	+
Циклогексан	ж	−20	260	80,7	1,3	8			+	+
Этилацетат	ж	−4	426	77,1	2,5	9,0	+	+	+	+
Этиловый спирт	ж	18	392	78,3	4,3	19	+	+	+	+
Этилхлорид	ж	−44	550	13,1	3,8	15,4	+	+	+	+
Эфир (этиловый эфир, диэтиловый эфир)	ж	−45	186	34,5	1,9	48			+	+

Продолжение

Предельно допустимая концентрация паров, 10^{-1} %	Взрывоопасность	Средства для тушения								Хранение			
		вода	распыленная вода	нельзя тушить водой	«спиртовая пена»	пена	углекислый газ	сухие порошкозые составы	специальные порошки	тщательно изолировать (И) или хранить отдельно (О)	защищать от механических повреждений	защищать от нагревания, искры	защищать от влаги
	+	+								О	+		
0,075 *	ВС	+				+	+	+		И	+	+	
200	ВС		+			+	+	+			+	+	
	ВС						+	+					
	+	Не тушить								И	+	+	
10	ВС		+		+		+	+		О	+		
5	ВС		+		+		+	+		О	+	+	+
5	+		+		+	+	+	+		О	+	+	
	+	+								О	+		
0,1 *	+	+								О	+		
0,1	+									И	+	+	
3	+	+								О	+		
1	+			+						О	+		
	+	+								О	+		
75	ВС					+	+	+			+		
	+		+							О			
	+			+					+	И	+		
	+						+	+			+		+
5 *										О	+		+
5 *				+						О	+		+
10	ВС						+	+		И	+	+	
400	ВС					+	+	+			+		
200	ВС		+		+	+	+				+		
1000		+	+		+		+	+			+		
1000	ВС		+				+	+			+		
400	+			+	+		+	+		И	+		

руководства «Fire Protection Guide on Hazardous Materials» (National Fire Protection Association) (см. разд. I.Д гл. 9). Предельно допустимая концентрация паров представляет собой величину, равную максимальной концентрации паров вещества в воздухе, безопасной для человека при 8-часовом рабочем дне и 5-дневной неделе. ВС означает, что пары вещества образуют с воздухом взрывоопасные смеси, звездочка (*) означает, что данные приведены в миллиграммах на кубический метр.

8. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ И ЧИСЛЕННЫЕ ДАННЫЕ

I. МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Читателям рекомендуется ознакомиться с фундаментальным трудом [1], а также с подробной разработкой IUPAC [2].

I.А. СИСТЕМА ЕДИНИЦ СИ

Международная система единиц СИ принята (по крайней мере, в принципе) организациями, ответственными за использование единиц, в большинстве стран мира. Система единиц СИ подробно описана во многих публикациях (см., например, [3]).

Краткое описание системы СИ и ее обсуждение можно найти в работе [4].

Подобно тому, как стандартная метрическая система называется системой СГС (сантиметр, грамм, секунда), система СИ называется также системой МКСА (метр, килограмм, секунда, ампер).

I.А.1. Основные и производные единицы (табл. 242)

Таблица 242

Величина	Единица измерения	Сокращенное обозначение	Величина	Единица измерения	Сокращенное обозначение
		Основные единицы			
Длина	метр	м	Сила света	кандела	кд
Масса	килограмм	кг	Электрический ток	ампер	А
Время	секунда	с	Плоский угол	радиан	рад
Термодинамическая температура	кельвин	К	Телесный угол	стерадиан	ср
		Производные единицы			
Волновое число		$м^{-1}$	Мощность	ватт	Вт
Давление		$Н/м^2$	Мощность излучения		Вт/ср
Динамическая вязкость		$Н \cdot с/м^2$	Напряжение (электродвижущая сила)	вольт	В
Индуктивность	генри	Г	Напряженность магнитного поля		А/м
Кинематическая вязкость		$м^2/с$			
Магнитный поток	вебер	Вб			
Магнитодвижущая сила	ампер	А			

Продолжение

Величина	Единица измерения	Сокращенное обозначение	Величина	Единица измерения	Сокращенное обозначение
Напряженность электрического поля		В/м	Теплопроводность		Вт/(м · К)
Объем		м³	Удельная теплота		Дж/(кг · К)
Освещенность	люкс	лк	Ускорение		м/с²
Плотность		кг/м³	Ускорение вращательного движения		рад/с²
Плотность магнитного потока	тесла	Т	Частота	герц	Гц
Площадь		м²	Электрическая емкость	фарада	Ф
Радиоактивность (скорость распада)		с⁻¹	Электрический заряд	кулон	Кл
Световой поток	люмен	лм	Электрическое сопротивление	ом	Ом
Сила	ньютон	Н	Энергия (механическая, тепловая)	джоуль	Дж
Скорость		м/с	Энтропия		Дж/К
Скорость вращательного движения		рад/с	Яркость		кд/м²

I.A.2. Дополнительные рекомендации

а. Не следует применять точку после сокращенной записи названия единиц (правильно: г, см, м; неправильно: г., см., м.).

б. Не следует использовать в названиях единиц окончаний, соответствующих множественному числу.

в. При записи численных величин следует группировать по три знака, считая вправо и влево от запятой (например, 2 457 623,049 2).

г. Следует, по возможности, избегать использования косого знака деления или, по крайней мере, пользоваться только одним таким знаком [например, Дж/(К·моль), а не Дж/К/моль].

д. Значок ° при использовании шкалы температур Кельвина опускается (например 50 К, а не 50 °К).

I.A.3. Определения величин основных и некоторых других единиц

Метр (м): 1 650 763,73 длины волны $2p_{10}-5d_5$-перехода в ^{86}Kr. *Секунда* (с): продолжительность 9 192 631 770 периодов излучения, соответствующего переходу между двумя уровнями сверхтонкого расщепления основного состояния ^{133}Cs. «Эфемерическая» секунда определяется как 1/31 556 925,974 7 часть тропического 1900 года. *Килограмм* (кг): масса международного стандарта килограмма [хранящегося в Сèвре (Франция)], который представляет собой цилиндр из платино-иридиевого сплава. *Кельвин* (К): единица термодинамической температуры; 273,16 К соответствуют тройной точке воды. *Литр* (л): 0,001 м³ = = 1000 см³. *Моль* (моль): количество вещества, содержащее такое же число его формульных единиц, какое число атомов содержится в 0,012 кг ^{12}C. *Атомная единица массы* (ат. ед., или а. е.): 1/12 массы атома ^{12}C, равная $1{,}66043 \cdot 10^{-24}$ г. *Нормальное ускорение свободного падения* ($g_н$): 9,806 65 м/с² = 980,665 см/с². *Нормальное атмосферное давление* (атм): 101 325 Н/м² = 1 013 250 дин/см². *Термохимическая калория* (кал): 4,1840 Дж = $4{,}1840 \cdot 10^7$ эрг. *Международная калория* (кал): 4,1868 Дж = $4{,}1868 \cdot 10^7$ эрг. *Дюйм*: 0,0254 м = 2,54 см. *Фунт*: 0,453 592 37 кг = 453,592 37 г.

I.A.4. Приставки, указывающие десятичные доли и кратные единицы (табл. 243) [а, б]

Таблица 243

Приставка	Символ	Множитель (показатель x степени 10^x)	Приставка	Символ	Множитель (показатель x степени 10^x)
тера	Т	12	санти [в]	с	−2
гига	Г	9	милли	м	−3
мега	М	6	микро [г]	мк	−6
кило	к	3	нано	н	−9
гекто [в]	г	2	пико	п	−12
дека [в]	да	1	фемто	ф	−15
деци [в]	д	−1	атто	а	−18

[а] При записи единиц следует пользоваться только одной приставкой (например, 1000 кг=1 Мг, а не 1 к кг).

[б] Рекомендуется использовать приставки, которые указывают отличия от основной единицы, кратные 10^3.

[в] Применяются лишь в тех случаях, когда рекомендуемые приставки неудобны.

[г] Символ μ больше не используется для обозначения единицы длины микрон (10^{-6} м). Прежнее обозначение 1 микрон заменено в настоящее время на 1 мкм (используется, например, для измерения длин волн в ИК-спектроскопии).

I.Б. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

I.Б.1. Принятые значения постоянных

Приведенные в табл. 244 значения различных физических и химических постоянных рассматриваются как наиболее точные и современные; они основаны на работе [5]. (См. также [3].)

Таблица 244

Постоянная	Символ	Значение	Единицы измерения [а]	
			СИ	СГС
Газовая постоянная [б]	R	8,314 34	$\cdot 10^0$ Дж · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$	$\cdot 10^7$ эрг · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$
Гиромагнитное отношение для протонов в воде (исправленное на диамагнетизм H_2O)	γ	2,675 196 5	$\cdot 10^8$ рад · с$^{-1}$ · Т$^{-1}$	$\cdot 10^4$ рад · с$^{-1}$ · Гс$^{-1}$ [в]
Гравитационная постоянная	G	6,673 2	$\cdot 10^{-11}$ Н · м^2 · кг$^{-2}$	$\cdot 10^{-8}$ дин · см^2 · г$^{-2}$
Магнетон Бора	μ_B	9,274 096	$\cdot 10^{-24}$ Дж · Т$^{-1}$	$\cdot 10^{-21}$ эрг · Гс$^{-1}$ [в]
Магнитный момент протона	μ_p	1,410 620 3	$\cdot 10^{-26}$ Дж · Т$^{-1}$	$\cdot 10^{-23}$ эрг · Гс$^{-1}$ [в]

Продолжение

Постоянная	Символ	Значение	Единицы измерения [а]	
			СИ	СГС
Масса покоя:				
нейтрона	m_n	1,674 920	$\cdot 10^{-27}$ кг	$\cdot 10^{-24}$ г
		1,008 665 20	$\cdot 10^{0}$ а. е.	$\cdot 10^{0}$ ат. ед.
протона	m_p	1,672 614	$\cdot 10^{-27}$ кг	$\cdot 10^{-24}$ г
		1,007 276 61	$\cdot 10^{0}$ а. е.	$\cdot 10^{0}$ ат. ед.
электрона	m_e	9,109 558	$\cdot 10^{-31}$ кг	$\cdot 10^{-28}$ г
Молярный объем (идеального газа)	V_0	2,241 36	$\cdot 10^{-2}$ м^3 · моль$^{-1}$	$\cdot 10^{4}$ см^3 · моль$^{-1}$
Отношение заряда электрона к массе	e/m	1,758 802 8	$\cdot 10^{11}$ Кл · кг$^{-1}$	$\cdot 10^{7}$ см$^{1/2}$ · г$^{-1/2}$ [в]
		5,272 74	—	$\cdot 10^{17}$ см$^{3/2}$ · г$^{-1/2}$ · с$^{-1}$ [г]
Постоянная Авогадро	N_A	6,022 169	$\cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$	$\cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Постоянная Больцмана [д]	k	1,380 622	$\cdot 10^{-23}$ Дж · К$^{-1}$	$\cdot 10^{-16}$ эрг · К$^{-1}$
Постоянная смещения Вина	b	2,897	$\cdot 10^{-3}$ мК	$\cdot 10^{-1}$ см · К
Постоянная расщепления Зеемана	μ_B/hc	4,668 59	$\cdot 10^{1}$ м$^{-1}$ · Т$^{-1}$	$\cdot 10^{-5}$ см$^{-1}$ · Гс$^{-1}$ [в]
Постоянная Планка	h [е]	6,626 196	$\cdot 10^{-34}$ Дж · с	$\cdot 10^{-27}$ эрг · с
	$\hbar=h/2\pi$	1,054 591 9	$\cdot 10^{-34}$ Дж · с	$\cdot 10^{-27}$ эрг · с
Постоянная Ридберга	R_∞	1,097 373 12	$\cdot 10^{7}$ м$^{-1}$	$\cdot 10^{5}$ см$^{-1}$
Постоянная Стефана — Больцмана	σ	5,669 61	$\cdot 10^{-8}$ Вт · м$^{-2}$ · К$^{-4}$	$\cdot 10^{-5}$ эрг · см$^{-2}$ · с$^{-1}$ · К^{4}
Постоянная тонкой структуры	α	7,297 351	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$
Постоянная Фарадея	F	9,648 670	$\cdot 10^{4}$ Кл · моль$^{-1}$	$\cdot 10^{3}$ см$^{1/2}$ · г$^{1/2}$ · моль$^{-1}$ [в]
Радиус Бора	a_0	5,291 771 5	$\cdot 10^{-11}$ м	$\cdot 10^{-9}$ см
Радиус электрона	r_e	2,817 939	$\cdot 10^{-15}$ м	$\cdot 10^{-13}$ см
	r_e^2	7,940 780	$\cdot 10^{-30}$ м^2	$\cdot 10^{-26}$ см^2
Скорость света в вакууме	c	2,997 925 0	$\cdot 10^{8}$ м · с$^{-1}$	$\cdot 10^{10}$ см · с$^{-1}$
Электронвольт	1 эВ	1,602 10	$\cdot 10^{-19}$ Дж	$\cdot 10^{-12}$ эрг
Элементарный заряд	e	5,485 97	$\cdot 10^{-4}$ а. е.	$\cdot 10^{-4}$ а. е.
		1,602 191 7	$\cdot 10^{-19}$ Кл	$\cdot 10^{-20}$ см$^{1/2}$ · г$^{1/2}$ [в]
		4,802 98	—	$\cdot 10^{-10}$ см$^{3/2}$ · г$^{1/2}$ с$^{-1}$ [г]
Ядерный магнетон	μ_N	5,050 951	$\cdot 10^{-27}$ Дж · Т$^{-1}$	$\cdot 10^{-24}$ эрг · Гс$^{-1}$ [в]

[а] К — кельвин; Т — тесла; а. е. — атомная единица (массы или заряда соответственно).

[б] Другие используемые значения: 1,9872 кал · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$; 8,2053 · 10^{-2} л · атм · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$.

[в] Электромагнитная система единиц.

[г] Электростатическая система единиц.

[д] Существует еще одно часто используемое значение: k=3,298 · 10^{-24} кал · К$^{-1}$ · молекула$^{-1}$.

[е] Другие используемые значения; 9,534 · 10^{-14} ккал · с · моль$^{-1}$=1,583 · 10^{-34} кал · с/молекула.

I.Б.2. Различные постоянные и единицы (табл. 245)

Таблица 245

Основание натуральных логарифмов e	2,71828
пи (π)	3,14159
Кюри	$3{,}70 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 с; $2{,}22 \cdot 10^{12}$ распадов в 1 мин
Рентген	1 эл. ст. ед. заряда в 1 $см^3$ (0,001293 г) сухого воздуха при нормальных условиях (TP); $1{,}61 \cdot 10^{12}$ ионных пар в 1 г воздуха; заряд, эквивалентный $2 \cdot 10^9$ электронов в 1 $см^3$ воздуха
Рад	100 эрг/г
Реп	93 эрг/г при поглощении в тканях
1 барн	10^{-24} $см^2$
96 500 кулон	$6{,}02 \cdot 10^{23}$ электронов
1 гамма	10^{-6} г (мкг)
1 ламбда (λ)	10^{-6} л (10^{-3} мл)

I.Б.3. Сравнительная шкала размеров различных объектов (порядки величин) (табл. 246)

Приведенная в табл. 246 шкала указывает приблизительные размеры (в см) (порядки величин) различных объектов и расстояний во Вселенной. Подробная шкала размеров микроскопических объектов приведена на рис. 50.

Таблица 246

Атомное ядро	10^{-11}
Атом	10^{-8}
Бактериальный вирус	10^{-5}
Крупинка песка	10^{-2}
Мышь	10
Человек	10^2
Небоскреб	10^4
Гора Джомолунгма	10^6
Диаметр Земли	10^9
Диаметр Солнца	10^{11}
Расстояние от Земли до Солнца	10^{13}
Расстояние от Земли до ближайшей звезды	10^{19}
Диаметр галактики	10^{23}
Расстояние до наиболее удаленной наблюдаемой галактики	10^{28}

I.В. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McGlashan M. L.*, Physico-Chemical Quantities and Units, Royal Institute of Chemistry, London, 1968.
2. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Butterworth, London, 1970.
3. *Бурдун Г. Д.*, Справочник по Международной системе единиц, Изд-во стандартов, М., 1972.
4. *Socrates G.*, J. Chem. Educ., 46, 710 (1969); 48, 569 (1971).
5. *Taylor, Parker, Landenberg*, Rev. Mod. Phys., July 1969.

II. ТАБЛИЦЫ И СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ПЕРЕВОДА ЕДИНИЦ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ

II.А. ДЛИНА, ПЛОЩАДЬ, ОБЪЕМ, МАССА, ЭНЕРГИЯ, ЧАСТОТА, ДЛИНА ВОЛНЫ

В табл. 247—251 приведены соотношения между различными единицами длины, площади, объема, массы, энергии, частоты и длины волны.

Таблица 247

Единицы длины

	м	см	мм	нм [a]	Å	дюйм	фут
1 м	1	10^2	10^3	10^9	10^{10}	39,37	3,281
1 см	10^{-2}	1	10	10^7	10^8	0,3937	$3,281 \cdot 10^{-2}$
1 мм	10^{-3}	10^{-1}	1	10^6	10^7	$3,937 \cdot 10^{-2}$	$3,281 \cdot 10^{-3}$
1 нм [a]	10^{-9}	10^{-7}	10^{-6}	1	10	$3,937 \cdot 10^{-8}$	$3,281 \cdot 10^{-9}$
1 Å	10^{-10}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-1}	1	$3,937 \cdot 10^{-9}$	$3,281 \cdot 10^{-10}$
1 дюйм	0,0254	2,54	25,40	$2,54 \cdot 10^7$	$2,54 \cdot 10^8$	1	$8,333 \cdot 10^{-2}$
1 фут	0,3048	30,48	304,8	$3,048 \cdot 10^8$	$3,048 \cdot 10^9$	12	1

[a] Нанометр; устаревшее название — миллимикрон.

Таблица 248

Единицы площади

	$м^2$	$см^2$	$мм^2$	$дюйм^2$	$фут^2$	$миля^2$
1 $м^2$	1	10^4	10^6	$1,55 \cdot 10^3$	10,764	$3,861 \cdot 10^{-7}$
1 $см^2$	10^{-4}	1	10^2	0,155	$1,076 \cdot 10^{-3}$	$3,861 \cdot 10^{-11}$
1 $мм^2$	10^{-6}	10^{-2}	1	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,076 \cdot 10^{-5}$	$3,861 \cdot 10^{-13}$
1 $дюйм^2$	$6,452 \cdot 10^{-4}$	6,452	645,2	1	$6,944 \cdot 10^{-3}$	$2,49 \cdot 10^{-10}$
1 $фут^2$	$9,29 \cdot 10^{-2}$	929,0	$9,29 \cdot 10^4$	144	1	$3,587 \cdot 10^{-8}$
1 $миля^2$	$2,59 \cdot 10^6$	$2,59 \cdot 10^{10}$	$2,59 \cdot 10^{12}$	$4,01 \cdot 10^9$	$2,788 \cdot 10^7$	1
1 акр	$4,05 \cdot 10^3$	$4,05 \cdot 10^7$	$4,05 \cdot 10^9$	$6,28 \cdot 10^6$	$4,36 \cdot 10^4$	$1,56 \cdot 10^{-3}$

Таблица 249

Единицы объема

	$м^3$	$см^3$	$мм^3$	$дюйм^3$	$фут^3$	литр
1 $м^3$	1	10^6	10^9	$6{,}10 \cdot 10^4$	35,31	10^3
1 $см^3$	10^{-6}	1	10^3	$6{,}10 \cdot 10^{-2}$	$3{,}53 \cdot 10^{-5}$	10^{-3}
1 $мм^3$	10^{-9}	10^{-3}	1	$6{,}10 \cdot 10^{-5}$	$3{,}53 \cdot 10^{-8}$	10^{-6}
1 $дюйм^3$	$1{,}639 \cdot 10^{-5}$	16,39	$1{,}639 \cdot 10^4$	1	$5{,}79 \cdot 10^{-4}$	$1{,}639 \cdot 10^{-2}$
1 $фут^3$	$2{,}832 \cdot 10^{-2}$	$2{,}832 \cdot 10^4$	$2{,}832 \cdot 10^7$	1728	1	28,316
1 л	10^{-3}	10^3	10^6	61,02	$3{,}53 \cdot 10^{-2}$	1
1 пинта [a]	$4{,}73 \cdot 10^{-4}$	473,18	$4{,}73 \cdot 10^5$	28,88	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	0,4731
1 кварта [a]	$9{,}46 \cdot 10^{-4}$	946,35	$9{,}46 \cdot 10^5$	57,75	$3{,}34 \cdot 10^{-2}$	0,9463
1 галлон [a]	$3{,}78 \cdot 10^{-3}$	$3{,}78 \cdot 10^3$	$3{,}78 \cdot 10^6$	231	0,1334	3,785
1 унция [a]	$2{,}96 \cdot 10^{-5}$	29,57	$2{,}96 \cdot 10^4$	1,805	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	$2{,}957 \cdot 10^{-2}$

[a] Единица меры объема жидких тел в США; 1 английская пинта, кварта или галлон составляют 1,20 пинты, кварты или галлона США соответственно; 1 английская унция равна 0,9608 унции США.

Таблица 250

Единицы массы

	г	кг	мг	гран	унция [а]	фунт [а]
1 г	1	10^{-3}	10^{3}	15,432	$3,527 \cdot 10^{-2}$	$2,205 \cdot 10^{-3}$
1 кг	10^{3}	1	10^{6}	$1,543 \cdot 10^{4}$	35,27	2,205
1 мг	10^{-3}	10^{-6}	1	$1,543 \cdot 10^{2}$	$3,527 \cdot 10^{-5}$	$2,205 \cdot 10^{-6}$
1 гран	$6,48 \cdot 10^{-2}$	$6,48 \cdot 10^{-5}$	64,8	1	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$
1 унция [а]	28,3495	$2,83 \cdot 10^{-2}$	$2,83 \cdot 10^{4}$	437,5	1	$6,25 \cdot 10^{-2}$
1 фунт [а]	453,592	0,45359	$4,53 \cdot 10^{5}$	7000	16	1
1 тонна [б]	10^{6}	10^{3}	10^{9}	$1,543 \cdot 10^{7}$	$3,527 \cdot 10^{4}$	$2,205 \cdot 10^{3}$

[а] Английская система мер веса («avdp»).
[б] Метрическая тонна. 1 «короткая» тонна (США)=2000 фунтов=907,18 кг.

Таблица 251

Единицы энергии, частоты, длины волны [а]

	$см^{-1}$	Дж/моль	эВ [б]	кал/моль [б]	МГц
1 м	10^{2}	8,35911	$8,0658 \cdot 10^{5}$	$3,4977 \cdot 10^{2}$	$4,3294 \cdot 10^{-3}$
1 $см^{-1}$	1	11,963	$1,2398 \cdot 10^{-4}$	2,859	$2,9979 \cdot 10^{4}$
1 эрг/молекула	$5,0348 \cdot 10^{15}$	$6,025 \cdot 10^{16}$	$6,2421 \cdot 10^{11}$	$1,43956 \cdot 10^{16}$	$1,5094 \cdot 10^{20}$
1 Дж/моль	$8,3591 \cdot 10^{-2}$	1	$1,036 \cdot 10^{-5}$	0,239006	$2,506 \cdot 10^{3}$
1 эВ [б]	$8,0658 \cdot 10^{3}$	$9,6525 \cdot 10^{4}$	1	$2,306 \cdot 10^{4}$	$2,4181 \cdot 10^{8}$
1 кал/моль [б]	0,34975	4,1840	$4,3361 \cdot 10^{-5}$	1	$1,0485 \cdot 10^{4}$
1 МГц	$3,3356 \cdot 10^{-5}$	$3,9904 \cdot 10^{-4}$	$4,1355 \cdot 10^{-9}$	$9,537 \cdot 10^{-5}$	1
1 кТ (1 К)	0,69501	8,3144	$8,6169 \cdot 10^{-5}$	1,9872	$2,0836 \cdot 10^{4}$

[а] О других соотношениях между энергией, частотой и длиной волны см. в разд. I гл. 4.
[б] Атомная единица энергии (ат. ед.), известная также под названием «хартри», переводится в другие единицы энергии следующим образом: 0,627709 ат. ед. = 1 кал/моль; 27,2097 ат. ед. = 1 эВ. (Кроме того, иногда пользуются вдвое меньшей единицей, называемой ридбергом. — *Прим. перев.*)

II.Б. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ЕДИНИЦАМИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Единицами измерения температуры в метрической системе являются градусы шкалы Цельсия (°С) либо шкалы Кельвина (так называемые «кельвины», К); в английской системе используются также шкалы Фаренгейта (°F) и Ренкина (°R). Шкалы Кельвина и Ренкина — «абсолютные температурные шкалы», основанные на законах термодинамики и представлении об абсолютном нуле температуры. Шкалы Цельсия и Фаренгейта — эмпирические температурные шкалы, основанные на точках замерзания (0 °С, 32 °F) и кипения (100 °С, 212 °F) воды.

Между этими шкалами существуют следующие соотношения, позволяющие переводить градусы одной шкалы в градусы других шкал:

$$°\mathrm{C} = \frac{5}{9}(°\mathrm{F} - 32); \qquad \mathrm{K} = \frac{5}{9}(°\mathrm{R});$$

$$°\mathrm{F} = \frac{9}{5}(°\mathrm{C}) + 32; \qquad °\mathrm{R} = \frac{9}{5}(\mathrm{K});$$

$$\mathrm{K} = (°\mathrm{C}) + 273{,}15 = \frac{5}{9}(°\mathrm{F}) + 255{,}37;$$

$$°\mathrm{R} = (°\mathrm{F}) + 459{,}67 = \frac{9}{5}(°\mathrm{C}) + 491{,}67.$$

II.В. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЕДИНИЦАМИ ДАВЛЕНИЯ, СИЛЫ, МОЩНОСТИ

1 атм = 1,01325 бар = 760 мм рт. ст. (0 °С) = $1{,}01325 \cdot 10^6$ дин/$см^2$ = 14,696 фунт/$дюйм^2$.

1 торр = 1 мм рт. ст. (0 °С) = 133,322 Н/$м^2$.

1 бар = 105 Н/$м^2$.

1 Н = 10^5 дин = 0,22481 фунт = 7,2330 паундаль (фунт·фут/$с^2$) = 101,971 г.

1 г·см = $9{,}30113 \cdot 10^{-8}$ британских тепловых единиц (Btu) = $2{,}34385 \times 10^{-5}$ кал = 980,665 дин·см = $7{,}23301 \cdot 10^{-5}$ фут·фунт = $3{,}65303 \times 10^{-11}$ (л. с.)·ч = 9,80665 Н·м.

1 Вт = 3,41443 Btu/ч = 860,421 кал/ч = 10^7 эрг/с = 1 Дж/с.

1 л. с. = 745,700 Вт.

III. ТАБЛИЦА ДЛЯ ПЕРЕВОДА ДЛИН ВОЛН В ВОЛНОВЫЕ ЧИСЛА

Таблица 252 заимствована из книги Наканиси К. «Инфракрасные спектры и строение органических соединений, практическое руководство» (изд. «Мир», М., 1965).

В качестве примера использования этой таблицы укажем, что волновому числу 3185 $см^{-1}$ соответствует длина волны 3,14 мкм.

Таблица 252

Длина волны, мкм	Волновое число, см$^{-1}$									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,0	5000	4975	4950	4926	4902	4878	4854	4831	4808	4785
2,1	4762	4739	4717	4695	4673	4651	4630	4608	4587	4566
2,2	4545	4525	4505	4484	4464	4444	4425	4405	4386	4367
2,3	4348	4329	4310	4292	4274	4255	4237	4219	4202	4184
2,4	4167	4149	4132	4115	4098	4082	4065	4049	4032	4016
2,5	4000	3984	3968	3953	3937	3922	3906	3891	3876	3861
2,6	3846	3831	3817	3802	3788	3774	3759	3745	3731	3717
2,7	3704	3690	3676	3663	3650	3636	3623	3610	3597	3584
2,8	3571	3559	3546	3534	3521	3509	3497	3484	3472	3460
2,9	3448	3436	3425	3413	3401	3390	3378	3367	3356	3344
3,0	3333	3322	3311	3300	3289	3279	3268	3257	3247	3236
3,1	3226	3215	3205	3195	3185	3175	3165	3155	3145	3135
3,2	3125	3115	3106	3096	3086	3077	3067	3058	3049	3040
3,3	3030	3021	3012	3003	2994	2985	2976	2967	2959	2950
3,4	2941	2933	2924	2915	2907	2899	2890	2882	2874	2865
3,5	2857	2849	2841	2833	2825	2817	2809	2801	2793	2786
3,6	2778	2770	2762	2755	2747	2740	2732	2725	2717	2710
3,7	2703	2695	2688	2681	2674	2667	2660	2653	2646	2639
3,8	2632	2625	2618	2611	2604	2597	2591	2584	2577	2571
3,9	2564	2558	2551	2545	2538	2532	2525	2519	2513	2506

Длина волны, мкм	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4,0	2500	2494	2488	2481	2475	2469	2463	2457	2451	2445
4,1	2439	2433	2427	2421	2415	2410	2404	2398	2392	2387
4,2	2381	2375	2370	2364	2358	2353	2347	2342	2336	2331
4,3	2326	2320	2315	2309	2304	2299	2294	2288	2283	2278
4,4	2273	2268	2262	2257	2252	2247	2242	2237	2232	2227
4,5	2222	2217	2212	2208	2203	2198	2193	2188	2183	2179
4,6	2174	2169	2165	2160	2155	2151	2146	2141	2137	2132
4,7	2128	2123	2119	2114	2110	2105	2101	2096	2092	2088
4,8	2083	2079	2075	2070	2066	2062	2058	2053	2049	2045
4,9	2041	2037	2033	2028	2024	2020	2016	2012	2008	2004
5,0	2000	1996	1992	1988	1984	1980	1976	1972	1969	1965
5,1	1961	1957	1953	1949	1946	1942	1938	1934	1931	1927
5,2	1923	1919	1916	1912	1908	1905	1901	1898	1894	1890
5,3	1887	1883	1880	1876	1873	1869	1866	1862	1859	1855
5,4	1852	1848	1845	1842	1838	1835	1832	1828	1825	1821
5,5	1818	1815	1812	1808	1805	1802	1799	1795	1792	1789
5,6	1786	1783	1779	1776	1773	1770	1767	1764	1761	1757
5,7	1754	1751	1748	1745	1742	1739	1736	1733	1730	1727
5,8	1724	1721	1718	1715	1712	1709	1706	1704	1701	1698
5,9	1695	1692	1689	1686	1684	1681	1678	1675	1672	1669

Продолжение

Длина волны, мкм	Волновое число, см$^{-1}$ 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6,0	1667	1664	1661	1658	1656	1653	1650	1647	1645	1642
6,1	1639	1637	1634	1631	1629	1626	1623	1621	1618	1616
6,2	1613	1610	1608	1605	1603	1600	1597	1595	1592	1590
6,3	1587	1585	1582	1580	1577	1575	1572	1570	1567	1565
6,4	1563	1560	1558	1555	1553	1550	1548	1546	1543	1541
6,5	1538	1536	1534	1531	1529	1527	1524	1522	1520	1517
6,6	1515	1513	1511	1508	1506	1504	1502	1499	1497	1495
6,7	1493	1490	1488	1486	1484	1481	1479	1477	1475	1473
6,8	1471	1468	1466	1464	1462	1460	1458	1456	1453	1451
6,9	1449	1447	1445	1443	1441	1439	1437	1435	1433	1431
7,0	1429	1427	1425	1422	1420	1418	1416	1414	1412	1410
7,1	1408	1406	1404	1403	1401	1399	1397	1395	1393	1391
7,2	1389	1387	1385	1383	1381	1379	1377	1376	1374	1372
7,3	1370	1368	1366	1364	1362	1361	1359	1357	1355	1353
7,4	1351	1350	1348	1346	1344	1342	1340	1339	1337	1335
7,5	1333	1332	1330	1328	1326	1325	1323	1321	1319	1318
7,6	1316	1314	1312	1311	1309	1307	1305	1304	1302	1300
7,7	1299	1297	1295	1294	1292	1290	1289	1287	1285	1284
7,8	1282	1280	1279	1277	1276	1274	1272	1271	1269	1267
7,9	1266	1264	1263	1261	1259	1258	1256	1255	1253	1252

Длина волны, мкм	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
8,0	1250	1248	1247	1245	1244	1242	1241	1239	1238	1236
8,1	1235	1233	1232	1230	1229	1227	1225	1224	1222	1221
8,2	1220	1218	1217	1215	1214	1212	1211	1209	1208	1206
8,3	1205	1203	1202	1200	1199	1198	1196	1195	1193	1192
8,4	1190	1189	1188	1186	1185	1183	1182	1181	1179	1178
8,5	1176	1175	1174	1172	1171	1170	1168	1167	1166	1164
8,6	1163	1161	1160	1159	1157	1156	1155	1153	1152	1151
8,7	1149	1148	1147	1145	1144	1143	1142	1140	1139	1138
8,8	1136	1135	1134	1133	1131	1130	1129	1127	1126	1125
8,9	1124	1122	1121	1120	1119	1117	1116	1115	1114	1112
9,0	1111	1110	1109	1107	1106	1105	1104	1103	1101	1100
9,1	1099	1098	1096	1095	1094	1093	1092	1091	1089	1088
9,2	1087	1086	1085	1083	1082	1081	1080	1079	1078	1076
9,3	1075	1074	1073	1072	1071	1070	1068	1067	1066	1065
9,4	1064	1063	1062	1060	1059	1058	1057	1056	1055	1054
9,5	1053	1052	1050	1049	1048	1047	1046	1045	1044	1043
9,6	1042	1041	1040	1038	1037	1036	1035	1034	1033	1032
9,7	1031	1030	1029	1028	1027	1026	1025	1024	1022	1021
9,8	1020	1019	1018	1017	1016	1015	1014	1013	1012	1011
9,9	1010	1009	1008	1007	1006	1005	1004	1003	1002	1001

Продолжение

Длина волны, мкм	Волновое число, см$^{-1}$									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10,0	1000,0	999,0	998,0	997,0	996,0	995,0	994,0	993,0	992,1	991,1
10,1	990,1	989,1	988,1	987,2	986,2	985,2	984,3	983,3	982,3	981,4
10,2	980,4	979,4	978,5	977,5	976,6	975,6	974,7	973,7	972,8	971,8
10,3	970,9	969,9	969,0	968,1	967,1	966,2	965,3	964,3	963,4	962,5
10,4	961,5	960,6	959,7	958,8	957,9	956,9	956,0	955,1	954,2	953,3
10,5	952,4	951,5	950,6	949,7	948,8	947,9	947,0	946,1	945,2	944,3
10,6	943,4	942,5	941,6	940,7	939,8	939,0	938,1	937,2	936,3	935,5
10,7	934,6	933,7	932,8	932,0	931,1	930,2	929,4	928,5	927,6	926,8
10,8	925,9	925,1	924,2	923,4	922,5	921,7	920,8	920,0	919,1	918,3
10,9	917,4	916,6	915,8	914,9	914,1	913,2	912,4	911,6	910,7	909,9
11,0	909,1	908,3	907,4	906,6	905,8	905,0	904,2	903,3	902,5	901,7
11,1	900,9	900,1	899,3	898,5	897,7	896,9	896,1	895,3	894,8	893,7
11,2	892,9	892,1	891,3	890,5	889,7	888,9	888,1	887,3	886,5	885,7
11,3	885,0	884,2	883,4	882,6	881,8	881,1	880,3	879,5	878,7	878,0
11,4	877,2	876,4	875,7	874,9	874,1	873,4	872,6	871,8	871,1	870,3
11,5	869,6	868,8	868,1	867,3	866,6	865,8	865,1	864,3	863,6	862,8
11,6	862,1	861,3	860,6	859,8	859,1	858,4	857,6	856,9	856,2	855,4
11,7	854,7	854,0	853,2	852,5	851,8	851,1	850,3	849,6	848,9	848,2
11,8	847,5	846,7	846,0	845,3	844,6	843,9	843,2	842,5	841,8	841,0
11,9	840,3	839,6	838,9	838,2	837,5	836,8	836,1	835,4	834,7	834,0
12,0	833,3	832,6	831,9	831,3	830,6	829,9	829,2	828,5	827,8	827,1
12,1	826,4	825,8	825,1	824,4	823,7	823,0	822,4	821,7	821,0	820,3
12,2	819,7	819,0	818,3	817,7	817,0	816,3	815,7	815,0	814,3	813,7
12,3	813,0	812,3	811,7	811,0	810,4	809,7	809,1	808,4	807,8	807,1

Длина волны, мкм	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12,4	806,5	805,8	805,2	804,5	803,9	803,2	802,6	801,9	801,3	800,6
12,5	800,0	799,4	798,7	798,1	797,4	796,8	796,2	795,5	784,9	794,3
12,6	793,7	793,0	792,4	791,8	791,1	790,5	789,9	789,3	788,6	788,0
12,7	787,4	786,8	786,2	785,5	784,9	784,3	783,7	783,1	782,5	781,9
12,8	781,3	780,6	780,0	779,4	778,8	778,2	777,0	777,0	776,4	775,8
12,9	775,2	774,6	774,0	773,4	772,8	772,2	771,6	771,0	770,4	769,8
13,0	769,2	768,6	768,0	767,5	766,9	766,3	765,7	765,1	764,5	763,9
13,1	763,4	762,8	762,2	761,6	761,0	760,5	759,9	759,3	758,7	758,2
13,2	757,6	757,0	756,4	755,9	755,3	754,7	754,1	753,6	753,0	752,4
13,3	751,9	751,3	750,8	750,2	749,6	749,1	748,5	747,9	747,4	746,8
13,4	746,3	745,7	745,2	744,6	744,0	743,5	742,9	742,4	741,8	741,3
13,5	740,7	740,2	739,6	739,1	738,6	738,0	737,5	736,9	736,4	735,8
13,6	735,3	734,8	734,2	733,7	733,1	732,6	732,1	731,5	731,0	730,5
13,7	729,9	729,4	728,9	728,3	727,8	727,3	726,7	726,2	725,7	725,2
13,8	724,6	724,1	723,6	723,1	722,5	722,0	721,5	721,0	720,5	719,9
13,9	719,4	718,9	718,4	717,9	717,4	716,8	716,3	715,8	715,3	714,8
14,0	714,3	713,8	713,3	712,8	712,3	711,7	711,2	710,7	710,2	709,7
14,1	709,2	708,7	708,2	707,7	707,2	706,7	706,2	705,7	705,2	704,7
14,2	704,2	708,7	703,2	702,7	702,2	701,8	701,3	700,8	700,3	699,8
14,3	699,3	698,8	698,3	697,8	697,4	696,9	696,4	695,9	695,4	694,9
14,4	694,4	694,0	693,5	693,0	692,5	692,0	691,6	691,1	690,6	690,1
14,5	689,7	689,2	688,7	688,2	687,8	687,3	686,8	686,3	685,9	685,4
14,6	684,9	684,5	684,0	683,5	683,1	682,6	682,1	681,7	681,2	680,7
14,7	680,3	679,8	679,3	678,9	678,4	678,0	677,5	677,0	676,6	676,1
14,8	675,7	675,2	674,8	674,3	673,9	673,4	672,9	672,5	672,0	671,6
14,9	671,1	670,7	670,2	669,8	669,3	668,9	668,4	668,0	667,6	667,1

Продолжение

Длина волны, мкм	Волновое число, см$^{-1}$									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15,0	666,7	666,2	665,8	665,3	664,9	664,5	664,0	663,6	663,1	662,7
15,1	662,3	661,8	661,4	660,9	660,5	660,1	659,6	659,2	658,8	658,3
15,2	*657,9*	*657,5*	*657,0*	*656,6*	*656,2*	*655,7*	*655,3*	*654,9*	*654,5*	*654,0*
15,3	653,6	653,2	652,7	652,3	651,9	651,5	651,0	650,6	650,2	649,8
15,4	649,4	648,9	648,5	648,1	647,7	647,2	646,8	646,4	646,0	645,6
15,5	645,2	644,7	644,3	643,9	643,5	643,1	642,7	642,3	641,8	641,4
15,6	641,0	640,6	640,2	639,8	639,4	639,0	638,6	638,2	637,8	637,3
15,7	*636,9*	*636,5*	*636,1*	*635,7*	*635,3*	*634,9*	*634,5*	*634,1*	*633,7*	*633,3*
15,8	632,9	632,5	632,1	631,7	631,3	630,9	630,5	630,1	629,7	629,3
15,9	628,9	628,5	628,1	627,7	627,4	627,0	626,6	626,2	625,8	625,4
16,0	625,0	624,6	624,2	623,8	623,4	623,1	622,7	622,3	621,9	621,5
16,1	621,1	620,7	620,3	620,0	619,6	619,2	618,8	618,4	618,0	617,7
16,2	*617,3*	*616,9*	*616,5*	*616,1*	*615,8*	*615,4*	*615,0*	*614,6*	*614,3*	*613,9*
16,3	613,5	613,1	612,7	612,4	612,0	611,6	611,2	610,9	610,5	610,1
16,4	609,8	609,4	609,0	608,6	608,3	607,9	607,5	607,2	606,8	606,4
16,5	606,1	605,7	605,3	605,0	604,6	604,2	603,9	603,5	603,1	602,8
16,6	602,4	602,0	601,7	601,3	601,0	600,6	600,2	599,9	599,5	599,2
16,7	*598,8*	*598,4*	*598,1*	*597,7*	*597,4*	*597,0*	*596,7*	*596,3*	*595,9*	*595,6*
16,8	595,2	594,9	594,5	594,2	593,8	593,5	593,1	592,8	592,4	592,1
16,9	591,7	591,4	591,0	590,7	590,3	590,0	589,6	589,3	588,9	588,6
17,0	588,2	587,9	587,5	587,2	586,9	586,5	586,2	585,8	585,5	585,1
17,1	584,8	584,5	584,1	583,8	583,4	583,1	582,8	582,4	582,1	581,7
17,2	*581,4*	*581,1*	*580,7*	*580,4*	*580,0*	*579,7*	*579,4*	*579,0*	*578,7*	*578,4*
17,3	578,0	577,7	577,4	577,0	576,7	576,4	576,0	575,7	575,4	575,0
17,4	574,7	574,4	574,1	573,7	573,4	573,1	572,7	572,4	572,1	571,8

Длина волны, мкм	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
17,5	571,4	571,1	570,8	570,5	570,1	569,8	569,5	569,2	568,8	568,5
17,6	568,2	567,9	567,5	567,2	566,9	566,6	556,3	565,9	555,6	565,3
17,7	*565,0*	*564,7*	*564,3*	*564,0*	*563,7*	*563,4*	*563,1*	*562,7*	*562,4*	*562,1*
17,8	561,8	561,5	561,2	560,9	560,5	560,2	559,9	559,6	559,3	559,0
17,9	558,7	558,3	558,0	557,7	557,4	557,1	556,8	556,5	556,2	555,9
18,0	555,6	555,2	554,9	554,6	554,3	554,0	553,7	553,4	553,1	552,8
18,1	552,5	552,2	551,9	551,6	551,3	551,0	550,7	550,4	550,1	549,8
18,2	*549,5*	*549,1*	*548,8*	*548,5*	*548,2*	*547,9*	*547,6*	*547,3*	*547,0*	*546,7*
18,3	546,4	546,1	545,9	545,6	545,3	545,0	544,7	544,4	544,1	543,8
18,4	543,5	543,2	542,9	542,6	542,3	542,0	541,7	541,4	541,1	540,8
18,5	540,5	540,2	540,0	539,7	539,4	539,1	538,8	538,5	538,2	537,9
18,6	537,6	537,3	537,1	536,8	536,5	536,2	535,9	535,6	535,3	535,0
18,7	*534,8*	*534,5*	*534,2*	*533,9*	*533,6*	*533,3*	*533,0*	*532,8*	*532,5*	*532,2*
18,8	531,9	531,6	531,3	531,1	530,8	530,5	530,2	529,9	529,7	529,4
18,9	529,1	528,8	528,5	528,3	528,0	527,7	527,4	527,1	526,9	526,6
19,0	526,3	526,0	525,8	525,5	525,2	524,9	524,7	524,4	524,1	523,8
19,1	523,6	523,3	523,0	522,7	522,5	522,2	521,9	521,6	521,4	521,1
19,2	*520,8*	*520,6*	*520,3*	*520,0*	*519,8*	*519,5*	*519,2*	*518,9*	*518,7*	*518,4*
19,3	518,1	517,9	517,6	517,3	517,1	516,8	516,5	516,3	516,0	515,7
19,4	515,5	515,2	514,9	514,7	514,4	514,1	513,9	513,6	513,3	513,1
19,5	512,8	512,6	512,3	512,0	511,8	511,5	511,2	511,0	510,7	510,5
19,6	510,2	509,9	509,7	509,4	509,2	508,9	508,6	508,4	508,1	507,9
19,7	*507,6*	*507,4*	*507,1*	*506,8*	*506,6*	*506,3*	*506,1*	*505,8*	*505,6*	*505,3*
19,8	505,1	504,8	504,5	504,3	504,0	503,8	503,5	503,3	503,0	502,8
19,9	502,5	502,3	502,0	501,8	501,5	501,3	501,0	500,8	500,5	500,3

Продолжение

Длина волны, мкм	Волновое число, см$^{-1}$ 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20,0	500,0	499,8	499,5	499,3	499,0	498,8	498,5	498,3	498,0	497,8
20,1	497,5	497,3	497,0	496,8	496,5	496,3	496,0	495,8	495,5	495,3
20,2	495,0	494,8	494,6	494,3	494,1	493,8	493,6	493,3	493,1	492,9
20,3	492,6	492,4	492,1	491,9	491,6	491,4	491,2	490,9	490,7	490,4
20,4	490,2	490,0	489,7	489,5	489,2	489,0	488,8	488,5	488,3	488,0
20,5	487,8	487,6	487,3	487,1	486,9	486,6	486,4	486,1	485,9	485,7
20,6	485,4	485,2	485,0	484,7	484,5	484,0	483,8	483,8	483,6	483,3
20,7	483,1	482,9	482,6	482,4	482,2	481,9	481,7	481,5	481,2	481,0
20,8	480,8	480,5	480,3	480,1	479,8	479,6	479,4	479,2	478,9	478,7
20,9	478,5	478,2	478,0	477,8	477,6	477,3	477,1	476,9	476,6	476,4
21,0	476,2	476,0	475,7	475,5	475,3	475,1	474,8	474,6	474,4	474,2
21,1	473,9	473,7	473,5	473,3	473,0	472,8	472,6	472,4	472,1	471,9
21,2	471,7	471,5	471,3	471,0	470,8	470,6	470,4	470,1	469,9	469,7
21,3	469,5	469,3	469,0	468,8	468,6	468,4	468,2	467,9	467,7	467,5
21,4	467,3	467,1	466,9	466,6	466,4	466,2	466,0	465,8	465,5	465,3
21,5	465,1	464,9	464,7	464,5	464,3	464,0	463,8	463,6	463,4	463,2
21,6	463,0	462,7	462,5	462,3	462,1	461,9	461,7	461,5	461,3	461,0
21,7	460,8	460,6	460,4	460,2	460,0	459,8	459,6	459,3	459,1	458,9
21,8	458,7	458,5	458,3	458,1	457,9	457,7	457,5	457,2	457,0	456,8
21,9	456,6	456,4	456,2	456,0	455,8	455,6	455,4	455,2	455,0	454,8
22,0	454,5	454,3	454,1	453,9	453,7	453,5	453,3	453,1	452,9	452,7
22,1	452,5	452,3	452,1	451,9	451,7	451,5	451,3	451,1	450,9	450,7
22,2	450,5	450,2	450,0	449,8	449,6	449,4	449,2	449,0	448,8	448,6
22,3	448,4	448,2	448,0	447,8	447,6	447,4	447,2	447,0	446,8	446,6
22,4	446,4	446,2	446,0	445,8	445,6	445,4	445,2	445,0	444,8	444,6

Длина волны, мкм	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
22,5	444,4	444,2	444,0	443,9	443,7	443,5	443,3	443,1	442,9	442,7
22,6	442,5	442,3	442,1	441,9	441,7	441,5	441,3	441,1	440,9	440,7
22,7	*440,5*	*440,3*	*440,1*	*439,9*	*439,8*	*439,6*	*439,4*	*439,2*	*439,0*	*438,8*
22,8	438,6	438,4	438,2	438,0	437,8	437,6	437,4	437,3	437,1	436,9
22,9	436,7	436,5	436,3	436,1	435,9	435,7	435,5	435,4	435,2	435,0
23,0	434,8	434,6	434,4	434,2	434,0	433,8	433,7	433,5	433,3	433,1
23,1	432,9	432,7	432,5	432,3	432,2	432,0	431,8	431,6	431,4	431,2
23,2	*431,0*	*430,8*	*430,7*	*430,5*	*430,3*	*430,1*	*429,9*	*429,7*	*429,6*	*429,4*
23,3	429,2	429,0	428,8	428,6	428,4	428,3	428,1	427,9	427,7	427,5
23,4	427,4	427,2	427,0	426,8	426,6	426,4	426,3	426,1	425,9	425,7
23,5	425,5	425,4	425,2	425,0	424,8	424,6	424,4	424,3	424,1	423,9
23,6	423,7	423,5	423,4	423,2	423,0	422,8	422,7	422,5	422,3	422,1
23,7	*421,9*	*421,8*	*421,6*	*421,4*	*421,2*	*421,1*	*420,9*	*420,7*	*420,5*	*420,3*
23,8	420,2	420,0	419,8	419,6	419,5	419,3	419,1	418,9	418,8	418,6
23,9	418,4	418,2	418,1	417,9	417,7	417,5	417,4	417,2	417,0	416,8
24,0	416,7	416,5	416,3	416,1	416,0	415,8	415,6	415,5	415,3	415,1
24,1	414,9	414,8	414,6	414,4	414,3	413,1	413,9	413,7	413,6	413,4
24,2	*413,2*	*413,1*	*412,9*	*412,7*	*412,5*	*412,4*	*412,2*	*412,0*	*411,9*	*411,7*
24,3	411,5	411,4	411,2	411,0	410,8	410,7	410,5	410,3	410,2	410,0
24,4	409,8	409,7	409,5	409,3	409,2	409,0	408,8	408,7	408,5	408,3
24,5	408,2	408,0	407,8	407,7	407,5	407,3	407,2	407,0	406,8	406,7
24,6	406,5	406,3	406,2	406,0	405,8	405,7	405,5	405,4	405,2	405,0
24,7	*404,9*	*404,7*	*404,5*	*404,4*	*404,2*	*404,0*	*403,9*	*403,7*	*403,6*	*403,4*
24,8	403,2	403,1	402,9	402,7	402,6	402,4	402,3	402,1	401,9	401,8
24,9	401,6	401,4	401,3	401,1	401,0	400,8	400,6	400,5	400,3	400,2

IV. ТАБЛИЦА ДЕСЯТИЧНЫХ ЛОГАРИФМОВ (ТАБЛ. 253)

Таблица 253

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные доли 1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	*4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	*3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	13	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3864	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5577	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7293	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7

* Неточная интерполяция.

Продолжение

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные доли 1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

V. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ТАБЛИЦЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ И ОТНОСИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СОЕДИНЕНИЙ

В табл. 254 приведены кратные веса (и соответствующие значения логарифмов) для атомов наиболее распространенных элементов и групп. Эти данные позволяют упростить вычисления молекулярных весов и относительного (процентного) состава соединений. Пользование таблицей можно пояснить на примере соединения с брутто-формулой $C_{15}H_{30}O_2$:

	Вес	lg
C_{15}	180,17	2,25567
H_{30}	30,24	1,48058
O_2	31,998	1,50512
	242,41	

Из четырехзначных таблиц логарифмов находим: lg 242,41 = 2,3845.

$$\%C = \frac{180,17}{242,41} \cdot 100 = 100 \cdot \text{антилогарифм } (2,2557 - 2,3845) =$$
$$= 100 \cdot \text{антилогарифм } (-0,1288) =$$
$$= 100 \cdot \text{антилогарифм } (9,8712 - 10) =$$
$$= 100 \cdot 0,7432 = 74,32\%.$$

Аналогично вычисляется процентное содержание H и O.

Таблица 254

	Вес	lg		Вес	lg		Вес	lg
H	1,008	0,00346	H_{23}	23,18	1,36519	H_{45}	45,36	1,65667
H_2	2,016	0,30449	H_{24}	24,19	1,38367	H_{46}	46,37	1,66622
H_3	3,024	0,48058	H_{25}	25,20	1,40140	H_{47}	47,38	1,67558
H_4	4,032	0,60552	H_{26}	26,21	1,41843	H_{48}	48,38	1,68470
H_5	5,040	0,70243	H_{27}	27,22	1,43482	H_{49}	49,39	1,69366
H_6	6,048	0,78161	H_{28}	28,22	1,45062	H_{50}	50,40	1,70243
H_7	7,056	0,84856	H_{29}	29,23	1,46585	H_{51}	51,41	1,71103
H_8	8,064	0,90655	H_{30}	30,24	1,48058	H_{52}	52,42	1,71946
H_9	9,072	0,95770	H_{31}	31,25	1,49482	H_{53}	53,42	1,72774
H_{10}	10,08	1,00346	H_{32}	32,26	1,50861	H_{54}	54,43	1,73585
H_{11}	11,09	1,04485	H_{33}	33,26	1,52197	H_{55}	55,44	1,74382
H_{12}	12,10	1,08264	H_{34}	34,27	1,53494	H_{56}	56,45	1,75165
H_{13}	13,10	1,11774	H_{35}	35,28	1,54753	H_{57}	57,46	1,75934
H_{14}	14,11	1,14959	H_{36}	36,29	1,55976	H_{58}	58,46	1,76689
H_{15}	15,12	1,17955	H_{37}	37,30	1,57166	H_{59}	59,47	1,77431
H_{16}	16,13	1,20758	H_{38}	38,30	1,58324	H_{60}	60,48	1,78161
H_{17}	17,14	1,23339	H_{39}	39,31	1,59453	H_{61}	61,49	1,78879
H_{18}	18,14	1,25873	H_{40}	40,32	1,60552	H_{62}	62,50	1,79585
H_{19}	19,15	1,28221	H_{41}	41,33	1,61624	H_{63}	63,50	1,80280
H_{20}	20,16	1,30449	H_{42}	42,34	1,62671	H_{64}	64,51	1,80964
H_{21}	21,17	1,32567	H_{43}	43,34	1,63693	H_{65}	65,52	1,81637
H_{22}	22,18	1,34588	H_{44}	44,35	1,64691			

Продолжение

	Вес	lg
Li	6,94	0,84136
Li_2	13,9	1,14239
Li_3	20,8	1,31848
Li_4	27,8	1,44342
B	10,81	1,03383
B_2	21,62	1,33486
B_3	32,43	1,51095
B_4	43,24	1,63589
B_5	54,05	1,73280
B_6	64,86	1,81198
C	12,011	1,079579
C_2	24,022	1,380609
C_3	36,033	1,556700
C_4	48,044	1,681639
C_5	60,055	1,778549
C_6	72,066	1,857730
C_7	84,077	1,924677
C_8	96,088	1,982669
C_9	108,10	1,033822
C_{10}	120,11	2,079579
C_{11}	132,12	2,120972
C_{12}	144,13	2,158760
C_{13}	156,14	2,193523
C_{14}	168,15	2,225707
C_{15}	180,17	2,255670
C_{16}	192,18	2,283699
C_{17}	204,19	2,310028
C_{18}	216,20	2,334852
C_{19}	228,21	2,358333
C_{20}	240,22	2,380609
C_{21}	252,23	2,401798
C_{22}	264,24	2,422002
C_{23}	276,25	2,441307
C_{24}	288,26	2,459790
C_{25}	300,28	2,477519
C_{26}	312,29	2,494553
C_{27}	324,30	2,510943
C_{28}	336,31	2,526737
C_{29}	348,32	2,541977
C_{30}	360,33	2,556700
C_{31}	372,34	2,570941
C_{32}	384,35	2,584729
C_{33}	396,36	2,598093
C_{34}	408,37	2,611058
C_{35}	420,39	2,623647
C_{36}	432,40	2,635882
C_{37}	444,41	2,647781
C_{38}	456,42	2,659363
C_{39}	468,43	2,670644
C_{40}	480,44	2,681639
C_{41}	492,45	2,692363
C_{42}	504,46	2,702828
C_{43}	516,47	2,713048
C_{44}	528,48	2,723032
C_{45}	540,50	2,732792
C_{46}	552,51	2,742337
C_{47}	564,52	2,751677
C_{48}	576,53	2,760820
C_{49}	588,54	2,769775
C_{50}	600,55	2,778549
N	14,007	1,146345
N_2	28,014	1,447375
N_3	42,021	1,623466
N_4	56,028	1,748405
N_5	70,035	1,845315
N_6	84,042	1,924496
O	15,999	1,204093
O_2	31,998	1,505123
O_3	47,997	1,681214
O_4	63,996	1,806153
O_5	79,995	1,903063
O_6	95,994	1,982244
O_7	111,99	2,049191
O_8	127,99	2,107183
O_9	143,99	2,158335
O_{10}	159,99	2,204093
F	18,998	1,278708
F_2	37,996	1,579738
F_3	56,994	1,755829
Na	22,990	1,361539
Na_2	45,980	1,662569
Na_3	68,970	1,838660
Si	28,09	1,44855
Si_2	56,18	1,74958
Si_3	84,27	1,92557
Si_4	112,4	2,05061
Si_5	140,5	2,14752
Si_6	168,5	2,22670
P	30,974	1,490997
P_2	61,948	1,792027
P_3	92,922	1,968119
P_4	123,90	2,09306
S	32,06	1,50596
S_2	64,12	1,80699
S_3	96,18	1,98308
S_4	128,2	2,10802
Cl	35,453	1,549653
Cl_2	70,906	1,850683
Cl_3	106,36	2,026774
Cl_4	141,81	2,151713
Cl_5	177,27	2,248623
K	39,10	1,59218
K_2	78,20	1,89321
K_3	117,30	2,06930
Cu	63,55	1,80312
Cu_2	127,1	1,10415
Zn	65,4	1,81558
Zn_2	131	2,11661
Se	79,0	1,89763
Se_2	158	2,19866
Br	79,904	1,902570
Br_2	159,81	2,203607
Br_3	239,71	2,379688
Br_4	319,62	2,501636
Ag	107,868	2,032893
Ag_2	215,736	2,333923
Sn	118,7	2,07445
Sn_2	237,4	2,37548
I	126,905	2,103479
I_2	253,810	2,404509
I_3	380,715	2,580600
Pt	195,1	2,29026
Pt_2	390,2	2,59129

Продолжение

	Вес	lg
Hg	200,6	2,30233
Hg_2	401,2	2,60336
Pb	207,2	2,31639
Pb_2	414,4	2,61750
$(H_2O)_{1/2}$	9,0075	0,954604
H_2O	18,015	1,255634
$(H_2O)_{1,5}$	27,023	1,431725
$(H_2O)_2$	36,030	1,55666
$(H_2O)_3$	54,045	1,732756
$(H_2O)_4$	72,060	1,857694
$(H_2O)_5$	90,075	1,954604
$(H_2O)_6$	108,09	1,033786
OCH_3	31,034	1,491838
$(OCH_3)_2$	62,068	1,792867
$(OCH_3)_3$	93,102	1,968959
$(OCH_3)_4$	124,14	2,093897
$(OCH_3)_5$	155,17	2,190807
$(OCH_3)_6$	186,20	2,26999
$(OCH_3)_7$	217,24	2,336936
$(OCH_3)_8$	248,27	2,394928
OC_2H_5	45,061	1,653801
$(OC_2H_5)_2$	90,122	1,954831
$(OC_2H_5)_3$	135,18	2,130922
$(OC_2H_5)_4$	180,24	2,255861
$(OC_2H_5)_5$	225,31	2,352771

	Вес	lg
$OCOCH_3$	59,044	1,771176
$(OCOCH_3)_2$	118,09	2,072206
$(OCOCH_3)_3$	177,13	2,248297
$(OCOCH_3)_4$	236,18	2,373236
$(OCOCH_3)_5$	295,22	2,470146
$(OCOCH_3)_6$	354,26	2,549327
$(OCOCH_3)_7$	413,31	2,616274
$(OCOCH_3)_8$	472,35	2,674266
$(OCOCH_3)_9$	531,40	2,725418
$(OCOCH_3)_{10}$	590,44	2,771176
$(CH_3)_3Si$	73,195	1,864481
$[(CH_3)_3Si]_2$	146,39	2,165511
$[(CH_3)_3Si]_3$	219,59	2,341603
$[(CH_3)_3Si]_4$	292,78	2,466541
$[(CH_3)_3Si]_5$	365,98	2,563451
$[(CH_3)_3Si]_6$	439,17	2,642633
C_6H_5	77,106	1,887088
$(C_6H_5)_2$	154,21	2,188118
$(C_6H_5)_3$	231,32	2,364209
$(C_6H_5)_4$	308,42	2,489148
$(C_6H_5)_5$	385,53	2,586058
$(C_6H_5)_6$	462,64	2,665239
$(C_6H_5)_7$	539,74	2,732186
$(C_6H_5)_8$	616,85	2,790178

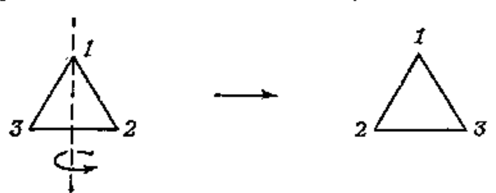
VI. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СИММЕТРИЯ: ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСПРОСТРАНЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Данный раздел дает сведения о классификации точечных групп симметрии молекул. Используемые здесь обозначения соответствуют системе Шёнфлиса. Для более подробного изучения теории симметрии и ее специальных вопросов см. [1—8] в разд. VI.Г.

VI.А. ПОНЯТИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Операция симметрии — такое перемещение тела, после которого каждая точка этого тела совпадает с эквивалентной точкой (или с той же самой точкой) его исходной ориентации. Другими словами, после выполнения операции симметрии новая конфигурация тела *неотличима* от исходной (хотя и не обязательно идентична ей). Например, вращение

равнобедренного треугольника на 180° вокруг оси, показанной пунктиром на схеме, перемещает его в положение, неотличимое от исходного,



но строго говоря, не идентичное с ним, что становится очевидным, если условно пронумеровать вершины треугольника.

Элемент симметрии — ось, плоскость или точка, относительно которой могут быть выполнены одна или несколько операций симметрии (табл. 255).

Таблица 255

Элемент симметрии	Символ	Операция симметрии
Тождественное преобразование	E	Никаких перемещений не происходит
Ось вращения n-го порядка (собственная ось)	C_n	Вращение тела вокруг такой оси на угол $2\pi/n$
Плоскость симметрии	σ	Отражение тела относительно такой плоскости
Центр симметрии (центр инверсии)	i	Инверсия всех точек тела (атомов или групп) в таком центре
Зеркально-поворотная ось n-го порядка (несобственная ось)	S_n	Вращение тела на угол $2\pi/n$ вокруг такой оси с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси

VI.Б. КЛАССИФИКАЦИЯ ТИПОВ СИММЕТРИИ

По наличию тех или иных элементов симметрии все объекты могут быть классифицированы [9] в рамках следующей схемы.

VI.Б.1. Объекты, не имеющие зеркальной симметрии (диссимметричные)

(Объект и его зеркальное отражение нельзя совместить друг с другом.)

а. Объекты, не имеющие при этом осей симметрии C_n, являются полностью асимметричными, так как у них нет вообще никаких элементов симметрии (за исключением тривиального элемента — оси C_1, или тождественного преобразования E; в этом случае объект относится к точечной группе симметрии $\mathbf{C}_1$).

б. Объекты, имеющие одну или несколько осей симметрии C_n (относятся к точечным группам симметрии $\mathbf{C}_n$ или $\mathbf{D}_n$, которые таким образом являются диссимметричными).

VI.Б.2. Объекты, имеющие зеркальную симметрию

а. Объекты, имеющие плоскость симметрии σ, но не имеющие осей симметрии C_n. Точечная группа $\mathbf{C}_s$.

б. Объекты, имеющие ось C_n, перпендикулярную единственной плоскости симметрии σ_h; вертикальные плоскости симметрии σ_v, содержащие ось C_n, отсутствуют. Точечная группа $\mathbf{S}_n$.

в. Объекты, имеющие несколько плоскостей симметрии и одну или несколько осей симметрии C_n. Точечные группы $\mathbf{C}_{nv}$, $\mathbf{C}_{nh}$, $\mathbf{D}_{nd}$, $\mathbf{D}_{nh}$, $\mathbf{T}_d$, $\mathbf{O}_h$, $\mathbf{I}_h$, $\mathbf{K}_h$.
(Принятые для обозначения этих групп символы имеют следующий смысл: С — цилиндрическая, Д — диэдрическая, Т — тетраэдрическая, О — октаэдрическая, I — икосаэдрическая, К — сферическая группы симметрии; последняя обладает всеми возможными элементами симметрии.)

VI.Б.3. Диаграмма для определения точечной группы симметрии молекул

Воспроизведенная здесь диаграмма (рис. 52) заимствована из статьи Картера [5].

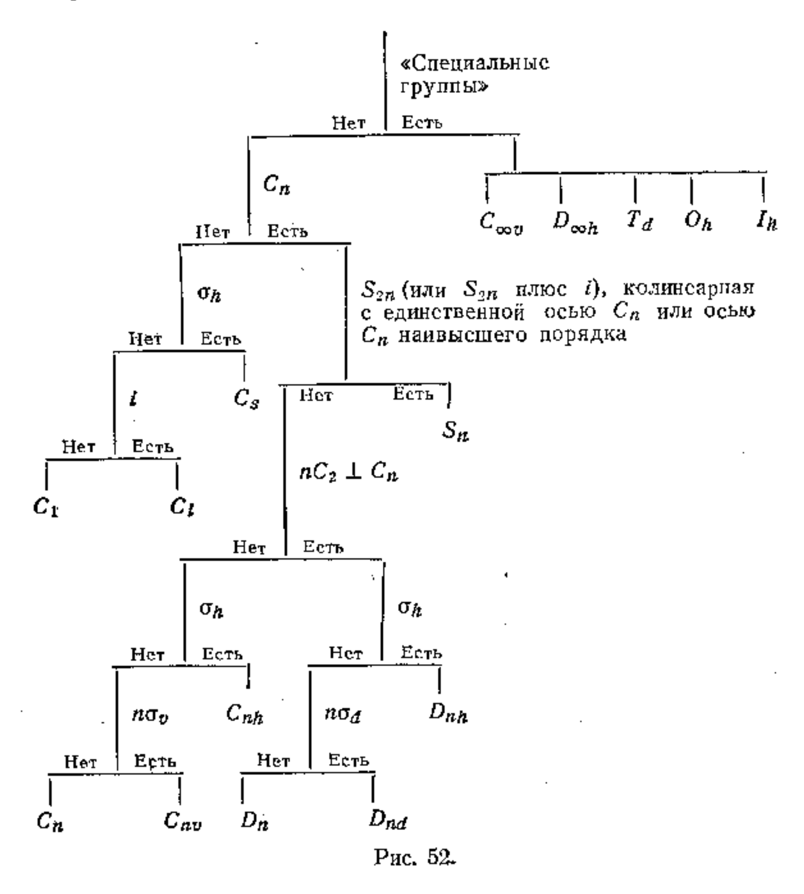


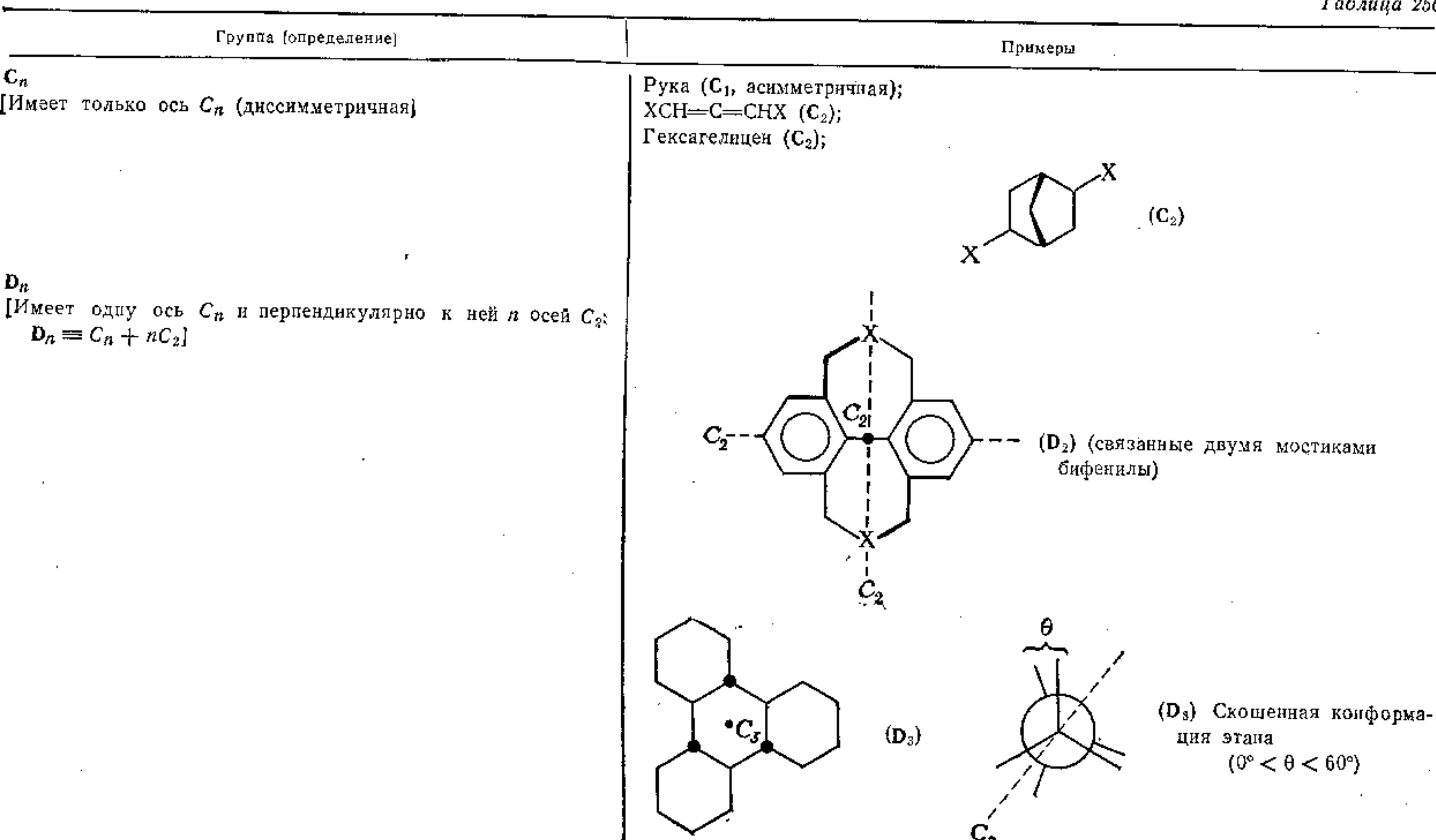
Рис. 52.

VI.В. ПРИМЕРЫ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП (ТАБЛ. 256)

Следует отметить, что на помещенных в качестве примеров рисунках можно увидеть не все имеющиеся элементы симметрии.

Таблица 256

Группа (определение)	Примеры
$\mathbf{C}_n$ [Имеет только ось C_n (диссимметричная)]	Рука ($\mathbf{C}_1$, асимметричная); $XCH{=}C{=}CHX$ ($\mathbf{C}_2$); Гексагелицен ($\mathbf{C}_2$);
$\mathbf{D}_n$ [Имеет одну ось C_n и перпендикулярно к ней n осей C_2: $\mathbf{D}_n \equiv C_n + nC_2$]	



Продолжение

Группа [определение]	Примеры
C_s [имеет одну плоскость симметрии σ, но не имеет осей симметрии C_n]	$CH_2{=}CHCl$; $CH_2{=}CBrCl$; бромциклопропан; CH_3OH в скошенной или затменной конформациях; 2-фторнафталин
S_n [редкая группа симметрии. Имеет ось S_n, но не имеет вертикальных (содержащих эту ось) плоскостей σ_v. Группа S_2 идентична C_i (центр инверсии)]	A, B, C, A, B, C ($S_2 \equiv C_i$) R, R, R, R, S_4 (S_4)

C_{nv}

[одна ось C_n плюс n плоскостей σ_v, содержащих C_n: $C_{nv} \equiv C_n + n\sigma_n$. Группа C_{1v} идентична C_s и C_{1h} (см. ниже). Особым случаем является группа $C_{\infty v}$, куда входят только линейные молекулы с «конической» симметрией, например, HBr, HCN, FC≡CH, CO]

H_2O (C_{2v}); $CH_2{=}CF_2$(C_{2v}); CH_2Cl_2(C_{2v}); H_2CO (C_{2v}); NH_3 (C_{3v}); $CHCl_3$ (C_{3v}); затменная форма CH_3CF_3 (C_{3v}); плоский цисоид 1,3-бутадиена (C_{2v})

C_{nh}

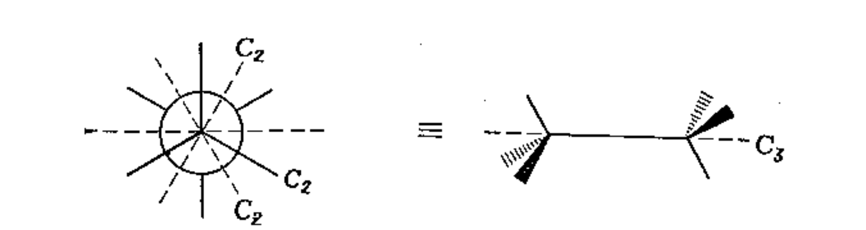
[одна ось C_n плюс одна горизонтальная плоскость σ_h, перпендикулярная C_n: $C_{nh} \equiv C_n + \sigma_h$. В группе C_{2h} имеется элемент симметрии i]

Плоский трансоид 1,3-бутадиена (C_{2h})

D_{nd}

[имеет все элементы симметрии группы D_n плюс n диагональных плоскостей, делящих пополам углы между соседними осями C_2: $D_{nd} \equiv (C_n + nC_2) + n\sigma_d$]

Циклооктатетраен (форма ванны) (D_{2d}); аллен (D_{2d}); циклогексан (форма кресла) (D_{3d}); шахматная форма ферроцена (D_{5d}); шахматная форма этана (D_{3d}):



Продолжение

Группа [определение]	Примеры
$\mathbf{D}_{nh}$ [имеет все элементы симметрии групп $\mathbf{D}_n$ и $\mathbf{C}_n$ плюс одна плоскость σ_h, перпендикулярная C_n: $\mathbf{D}_{nh} \equiv (C_n + nC_2) + n\sigma_v + \sigma_h$]	Нафталин ($\mathbf{D}_{2h}$); бензол ($\mathbf{D}_{6h}$); CH_2CH_2 ($\mathbf{D}_{2h}$); затменная форма этана ($\mathbf{D}_{3h}$); плоская форма CH_3^+ ($\mathbf{D}_{3h}$); циклопропан ($\mathbf{D}_{3h}$); плоский циклопентан ($\mathbf{D}_{5h}$); затменная форма ферроцена ($\mathbf{D}_{5h}$)
Особым случаем является группа $\mathbf{D}_{\infty h}$ (цилиндрическая симметрия), содержащая C_∞, бесконечное число плоскостей σ_v и одну плоскость σ_h; например, ацетилен, CO_2, OCCCO (недокись углерода). Молекулы группы $\mathbf{D}_{\infty h}$ имеют также бесконечное число осей C_2, перпендикулярных молекулярной оси]	
$\mathbf{T}_d$ [имеет 3 взаимно перпендикулярные оси C_2 плюс 4 оси C_3 плюс 6 плоскостей симметрии. (Оси C_2 колинеарны с тремя осями S_4)]	Метан; адамантан; $SiCl_4$
$\mathbf{O}_h$ [имеет 6 осей C_4 плюс 8 осей C_3 плюс 9 осей C_2 (три из которых совпадают с осями C_4) плюс центр симметрии i плюс 9 плоскостей симметрии]	Правильный октаэдр, как в случае $Fe(CN)_6^{2-}$; $Cr(CO)_6$

VI.Г. ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРОВ НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ (ТАБЛ. 257—272)

Таблица 257

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

Таблица 258

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

Таблица 259

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy); (xz, yz)$

Таблица 260

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)

Таблица 261

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\Phi$	$\ldots \infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	… 1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	… −1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$	… 0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$	… 0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$	… 0		
…..	…	……	… …		

Таблица 262

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	−1	1	−1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	−1	−1	z	
B_u	1	−1	−1	1	x, y	

Таблица 263

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

Таблица 264

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

Таблица 265

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

Таблица 266

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	$(xz,\ yz)$
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	$(x,\ y)$	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

Таблица 267

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\Phi$	...	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\Phi$	...	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	...	1	1	1	...	1		$x^2+y^2,\ z^2$
Σ_g^-	1	1	...	−1	1	1	...	−1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	...	0	2	$2\cos\Phi$	...	0	(R_x, R_y)	$(xz,\ yz)$
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	...	0	2	$2\cos 2\Phi$	...	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
...	...	...	...	...	...	...	...	...		
Σ_u^+	1	1	...	1	−1	−1	...	−1	z	
Σ_u^-	1	1	...	−1	−1	−1	...	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	...	0	−2	$-2\cos\Phi$	...	0	$(x,\ y)$	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	...	0	−2	$-2\cos 2\Phi$	...	0		
...	...	...	...	...	...	...	...	...		

Таблица 268

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	$(x,\ y)$ $(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

Таблица 269

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	$(R_x,\ R_y)$	$(x^2-y^2,\ xy);\ (xz,\ yz)$
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	$(x,\ y)$	

Таблица 270

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2,\ z^2$
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	$(x,\ y)$	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		$(x^2-y^2,\ xy)$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	$(R_x,\ R_y)$	$(xz,\ yz)$

Таблица 271

T_d	E	$8C_3$	$3C_2''$	$6S_4$[a]	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	$(R_x,\ R_y,\ R_z)$	
T_2	3	0	−1	−1	1	$(x,\ y,\ z)$	$(xy,\ xz,\ yz)$

[a] Совпадают с осями x, y и z.

Таблица 272

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$[a]	$3C_2''$ $(\equiv 3C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	$(x,\ y,\ z)$	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

[a] Совпадают с осями x, y и z.

VI.Д. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cotton F. A.*, Chemical Application of Group Theory, Interscience, New York, 1963 (2nd ed., 1971).
2. *Джаффе Г., Орчин М.*, Симметрия в химии, «Мир» М., 1967.
3. *Хохштрассер Р.*, Молекулярные аспекты симметрии, «Мир» М., 1968.
4. *Orchin M., Jaffe H.*, Symmetry, Point Groups and Character Tables, J. Chem. Educ., 47, 246, 372, 510 (1970).
5. *Carter R. L.*, A Flow-Chart Approach to Point Group Classification, J. Chem. Educ., 45, 44 (1968); *Donohue J.*, ibid., 46, 27 (1969).
6. *Carlos J. L., Jr.*, Molecular Symmetry and Optical Inactivity, J. Chem. Educ., **45**, 248 (1968).
7. *Muetterties E. L.*, Topological Representation of Stereoisomerism, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1936 (1969); **91**, 3098 (1969).
8. *Mislow K., Raban M.*, Stereoisometric Relationships of Groups in Molecules, in «Topics in Stereochemistry», Vol. 1, Interscience, New York, 1967.
9. *Mislow K.*, Introduction to Stereochemistry, Benjamin, New York, 1966.

VII. ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТОВ НА ЭЛЕКТРОННЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МАШИНАХ

Возросшая роль электронных вычислительных машин (ЭВМ) во всех областях химии вызвала необходимость организации библиотек вычислительных программ. Самой большой из них, располагающей наиболее широким выбором программ, является Центр по обмену квантовохимическими программами «Quantum Chemistry Program Exchange» (Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, USA).

В распоряжении этой организации имеются программы следующих типов:

матричные, алгебраические и арифметические вычисления;
разложения в ряды и специальные функции;
вычисления квантовомеханических интегралов;
вычисления собственных значений и собственных векторов;
анализ симметрии и связанные с этим численные величины;
программы расчетов по методу самосогласованного поля (ССП);
другие программы, связанные с расчетом электронных энергий;
различные исследования химических систем (обработка спектральных, кинетических данных и т. д.).

Записи некоторых вычислительных программ, представляющих широкий интерес, можно найти в периодических сборниках «Вычислительные программы для химии» [1].

Многие вычислительные программы для применения в химии публикуются в журнале «Journal of Chemistry Education»; хотя некоторые из них имеют лишь учебно-педагогическое назначение для целей высшей школы, большинство программ предназначены для прямого использования в исследовательских целях.

Библиотека программ по рентгеновской кристаллографии содержится в издании Международного Союза кристаллографов [2]. Другим центром по распространению программ по рентгеновской кристаллографии является «Maryland Computer Science Center (University of Maryland, USA)».

Записи ряда программ и общее обсуждение использования ЭВМ в химии приводятся в [3—6]. (Следует, однако, иметь в виду, что использование программ из этих источников может потребовать разрешения автора и издателя.)

VII.А. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Computer Programs for Chemistry, D. F. De Tar, Ed., Vols. 1—3, Benjamin, New York, 1968—1969.
2. I. U. Cr. World List of Crystallographic Computer Programs, 2nd ed., D. P. Shoemaker, Ed., 1966, Policrystal Book Service, Pittsburgh. USA или A. Oosterhoek's Vitgevers Mij. N. U., Utrecht, Netherlands.
3. *Isenhour T. L.*, Introduction to Computer Programming for Chemists, Allyn and Bacon, Boston, 1972.
4. *Dickson T. R.*, The Computer and Chemistry, W. H. Freeman, San Francisco, 1968.
5. *Ledley R. S.*, Use of Computers in Biology and Medicine, McGraw-Hill, New York, 1965.
6. *Wiberg K.*, Computer Programming for Chemists, Benjamin, New York, 1965.

VIII. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные физических или химических измерений неизбежно включают некоторые ошибки, или погрешности. В настоящем разделе изложен ряд способов выражения и определения этих погрешностей. Разделы, посвященные статистической обработке результатов эксперимента, имеются почти во всех учебниках по аналитической химии. Подробное обсуждение этих вопросов см. в [1—4] (разд. VIII. И) *.

VIII.А. ЗНАЧАЩИЕ ЦИФРЫ

«Значащими» цифрами численной величины являются все ее цифры, достоверность которых не вызывает сомнений, *плюс* первая цифра, которой может быть присуща некоторая ошибка. Например, если в результате трех последовательных взвешиваний образца получены значения 0,656, 0,658 и 0,662, то вычислив средний результат, можно было бы записать 0,658666... . Очевидно, однако, что проводившиеся взвешивания могли давать погрешность в третьем знаке после запятой, так что результаты этих измерений должны записываться тремя значащими цифрами (две достоверные цифры и еще одна, которой может быть присуща ошибка). Следовательно, средний результат должен содержать такое же количество значащих цифр и его следует округлить до 0,659. Округление выполняется по следующим правилам:

если первая отбрасываемая цифра больше 5, последняя значащая цифра увеличивается на 1;

если первая отбрасываемая цифра меньше 5, последняя значащая цифра не изменяется;

если первая отбрасываемая цифра равна 5, последняя значащая цифра увеличивается на 1, если она была нечетной, или сохраняется, если она была четной.

Например, округляя число 0,66050 до трех значащих цифр, получим 0,660.

---

* См. также *Доерфель К.*, «Статистика в аналитической химии», «Мир», М., 1969. — *Прим. перев.*

Нули, следующие в конце числа, после десятичной запятой, рассматриваются как значащие цифры (число 4,250 имеет четыре значащие цифры). Нули, предшествующие числу или следующие за ним до десятичной запятой, не входят в значащие цифры. Например, числа 0,066 и 66 000 имеют только по две значащих цифры, а числа 160,0 и 660,0 — по четыре.

Одним из способов указания значащих цифр является запись последнего знака численной величины в виде нижнего индекса. Так, в первом из перечисленных выше примеров можно было записать средний результат взвешивания как $0{,}65_9$.

Проводя вычисления, в которых используются экспериментальные данные, следует выражать результаты таким образом, чтобы количество значащих цифр не превышало оправданного точностью исходных измерений. Например, результаты сложения или вычитания округляют до последнего знака наименее точной из величин: $13{,}4 + 1478{,}224 = 1491{,}624$ следует округлить до 1491,6. Результаты умножения или деления выражают тем же числом значащих цифр, которым записана наименее точная из исходных величин, входящих в вычисление: $31 \times 350{,}1 = 10\,853{,}1$ следует округлить до 11 000.

VIII.Б. НАДЕЖНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

Результатом отдельного экспериментального наблюдения является *измеряемое* значение X. Разность между X и *истинным* значением X_0 данной величины представляет собой ошибку конкретного измерения.

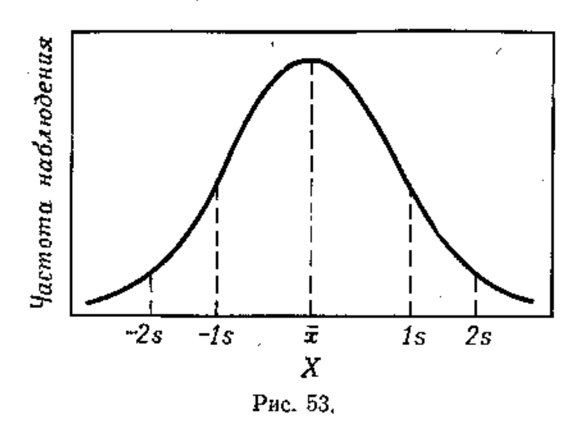


Рис. 53.

Если принимать во внимание только случайные ошибки измерений (см. об этом подробнее ниже), то при бесконечно большом числе измерений график зависимости вероятности (частоты) наблюдения каждого значения X от величины этих значений имеет вид симметричной кривой, изображенной на рис. 53 (такая кривая называется нормальным или гауссовым распределением). На таком графике истинное значение X_0 должно было бы характеризоваться наибольшей частотой наблюдения и быть равно среднему арифметическому $\overline{X}$, полученному делением суммы результатов всех измерений на общее число таких измерений: $\overline{X} = \frac{1}{N} \sum X_i$. На практике, однако, невозможно выполнить бесконечно большое число измерений, а также ограничить их чисто случайными ошибками. Поэтому $\overline{X}$ может лишь приближаться к истинному значению X_0 по мере того, как возрастает число измерений.

Ширина кривой распределения характеризует *воспроизводимость*, или *точность* (*прецизионность*), измерений. Точность измерений можно выразить несколькими способами, одним из которых является указание абсолютной величины отклонения результата измерения; *отклонением* результата называется разность между конкретным измеряемым значением и средним арифметическим из всех таких значений: $D = |X_i - \bar{X}|$ (другие способы выражения точности измерений обсуждаются ниже).

Следует отметить, что результат, полученный с высокой степенью точности, вместе с тем может содержать постоянную, «воспроизводимую» ошибку. Для устранения таких ошибок следует принимать все возможные меры, поскольку эти ошибки не выявляются при статистической обработке экспериментальных данных и, несомненно, снижают *правильность* результата. Под правильностью результата понимается его согласие с истинным значением измеряемой величины.

VIII.В. ТИПЫ ОШИБОК

Ошибки измерений можно подразделить на *систематические* и *случайные*. Систематическими называются ошибки, величину которых можно установить и затем внести соответствующее исправление в результат. Примерами источников систематических ошибок являются неправильные весы или плохо градуированные приборы; низкая техника выполнения эксперимента, скажем, потеря части образца или наличие примесей в стандартном веществе; ошибки методики эксперимента, такие, как анализ, основанный на неполностью проведенной реакции.

Случайными ошибками являются беспорядочные отклонения измеряемых значений от истинного значения, которые обусловлены, например, невозможностью определить точное положение стрелки между рисками шкалы прибора, точное положение спектрального пика или точный момент изменения цвета индикатора. Случайные ошибки возникают при беспорядочных изменениях инструмента, ширины спектральной линии, заменах наблюдателей и т. д. и, таким образом, сами носят совершенно беспорядочный характер. Именно этот тип ошибок поддается обработке путем статистического анализа.

VIII.Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ СЛУЧАЙНОЙ ОШИБКИ

VIII.Г.1. Среднее отклонение

Если известно истинное значение некоторой величины, то ошибку отдельного измерения можно определить просто как разность между его результатом и истинным значением. Однако, как обсуждалось выше, истинное значение величины можно оценить лишь по арифметическому среднему из измеряемых значений; поэтому имеется возможность определить лишь отклонение каждого измеряемого значения от этого среднего ($D = |X_i - \bar{X}|$). Если усреднить отклонения всех измеряемых значений, получится еще одно выражение точности результата — среднее отклонение D, часто называемое средней ошибкой. Таким образом, при наличии N измеряемых значений X имеем

$$\bar{D} = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{N}.$$

VIII.Г.2. Стандартное отклонение

Точность результата измерений чаще всего выражают с помощью *стандартного отклонения* s, которое представляет собой квадратный корень из второго момента распределения относительно среднего значе-

ния. Такое определение величины s основано на анализе кривой распределения ошибок, показанной выше, и, следовательно, на более реалистическом подходе к установлению меры точности результатов измерений. Можно показать, что при случайном распределении ошибок (или, правильнее сказать, отклонений) одно стандартное отклонение s указывает границы выше и ниже среднего арифметического значения, в которых заключено 68,26% вероятности обнаружить результат любого измерения. Стандартное отклонение вычисляется по формулам

$$s=\sqrt{\frac{\sum (X_i-\overline{X})^2}{N-1}}=\sqrt{\frac{(\sum X_i^2)-[(\sum X_i)^2/N]}{N-1}}.$$

Возвращаясь к изображенному выше графику, можно пояснить смысл величины s следующим образом. В достаточно большой серии измерений 68,26% результатов характеризуются отклонением от среднего значения, не превышающим ± 1 стандартного отклонения (площадь под кривой между точками $\pm 1\,s$ составляет 68,26% общей площади). Далее, 95,46% измерений характеризуются отклонениями, не превышающими $\pm 2\,s$; 99,73% — отклонениями, не превышающими $\pm 3\,s$. Квадрат стандартного отклонения s^2 называется *дисперсией* распределения; дисперсия является основной мерой отклонения, а также еще одним способом выражения прецизионности измерений; понятие дисперсии, однако, применяется реже, чем s, поскольку дисперсия измеряется в единицах, соответствующих квадратам единиц измеряемых величин.

Следующий пример показывает, как вычисляется стандартное отклонение:

X	X^2
26,2	686,44
26,0	676,00
27,5	756,25
25,6	655,36
25,2	635,04
24,9	620,01
$\sum X=155,4$	$\sum X^2=4029,10$

$$\text{Среднее значение}=\frac{155,4}{6}=25,9,$$

$$\left(\sum X\right)^2=155,4^2=24\,149,16,$$

$$s=\sqrt{\frac{4029,10-(24\,149,16/6)}{5}}=\sqrt{0,848}=0,92.$$

Это стандартное отклонение является выражением точности метода (оно характеризует разброс результатов). Как указано выше, оно определяет пределы ($\pm s$), в которых заключено 68% вероятности обнаружить результат каждого следующего измерения. Не следует отождествлять его со *стандартным отклонением среднего арифметического* измеряемых значений (s_m). Результат измерений часто записывают, указывая среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение (в нашем примере, $25,9\pm 0,9$); однако правильнее указывать точное значение измеряемой величины как среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение этого среднего, s_m, вычисленное по формуле:

$$s_m=\frac{s}{\sqrt{N}},$$

где N — число измерений (s_m называется также *стандартной ошибкой*). Величина s_m дает пределы ($\pm s_m$), в которых заключено 68% вероятности обнаружить истинное значение измеряемой величины. Таким образом, в рассматриваемом выше примере результат измерений следует записать как $25{,}9 \pm 0{,}92/\sqrt{6} = 25{,}9 \pm 0{,}376$, или, после округления до правильного числа значащих цифр, как $25{,}9 \pm 0{,}4$.

Можно сказать, что результат $25{,}9 \pm 0{,}4$ включает истинное значение измеряемой величины с 68%-ной надежностью; значения $(25{,}9 + 0{,}4)$ и $(25{,}9 - 0{,}4)$ называются *пределами доверительности* среднего значения, а 68% — *доверительный уровень*, или *коэффициент* (в данном примере он указан для одного стандартного отклонения; для $2s_m$ доверительный уровень равен 95,46% и т. д.). Иными словами, в 68% случаев измеряемое значение X окажется в пределах между 25,5 и 26,3. Обычно принято использовать 2 стандартные ошибки ($25{,}9 \pm 0{,}8$) для определения границ приемлемости данных (за этими пределами остается менее 5% вероятности обнаружить истинное значение измеряемой величины); поэтому, если в серии измерений получен результат, отличающийся от среднего на $3s$, его отбрасывают как маловероятный (1 шанс на 370). Другие критерии для отбрасывания маловероятных результатов описаны ниже.

VIII.Г.3. t-Распределение

Когда число измерений невелико ($N < 30$), значения величины s претерпевают значительные флуктуации и распределение результатов уже не подчиняется стандартному, нормальному закону Гаусса. Чтобы в таких случаях вычислить пределы доверительности для произвольной

Таблица 273

t-Значения распределения Стьюдента

Число степеней свободы ($N - 1$)	Доверительные уровни (надежность) 90%	95%	99%
1	6,314	12,706	63,657
2	2,920	4,303	9,925
3	2,353	3,182	5,841
4	2,132	2,776	4,604
5	2,015	2,571	4,032
6	1,943	2,447	3,707
7	1,895	2,365	3,499
8	1,860	2,306	3,355
9	1,833	2,262	3,250
10	1,812	2,228	3,169
11	1,796	2,201	3,106
12	1,782	2,179	3,055
13	1,771	2,160	3,012
14	1,761	2,145	2,977
15	1,753	2,131	2,947
20	1,725	2,086	2,845
25	1,708	2,060	2,787
30	1,697	2,042	2,750
50	1,678	2,009	2,678
100	1,660	1,984	2,626
∞ [a]	1,645	1,960	2,576

[a] t-Значения этой строки соответствуют нормальному распределению.

вероятности (не только 1s, 2s и т. д.), применяют так называемые t-значения, которые являются поправочными коэффициентами, вводимыми в величину s; t-значения определяются из так называемого t-распределения Стьюдента (иногда оно называется также распределением Госсета). Распределение Стьюдента подобно нормальному (гауссову) распределению, однако оно несколько шире (что соответствует повышенной вероятности в области крыльев и несколько пониженной в центре распределения). В табл. 273 приведены t-значения распределения Стьюдента для различных доверительных уровней (пределов значимости) и степеней свободы распределения [(N — 1), где N — число измерений данной серии]. Пользуясь данными этой таблицы, находим, что в приведенном выше примере 95% вероятности обнаружить истинное значение измеряемой величины находится в пределах:

$$25{,}9 \pm (0{,}376 \cdot 2{,}571) = 25{,}9 \pm 1{,}0.$$

VIII.Д. ОТБРАСЫВАНИЕ МАЛОПРАВДОПОДОБНЫХ ДАННЫХ

В тех случаях, когда в серии результатов измерений одно значение существенно отличается от всех остальных или от среднего значения, необходимо принять решение, следует ли вообще учитывать это аномальное значение или отбросить его как малоправдоподобное. Для принятия такого решения не существует единого, общепринятого критерия, и можно воспользоваться на выбор одним из следующих методов.

VIII.Д.1. Метод «четырех $\bar{D}$»

В этом методе используется введенное выше понятие о среднем отклонении $\bar{D}$. Не учитывая сомнительный результат измерения, вычисляют по остальным результатам данной серии измерений новое среднее значение и новое среднее отклонение. Если результат сомнительного измерения отличается от нового среднего значения более чем на четыре новых средних отклонения, его отбрасывают как малоправдоподобный. В приведенном выше примере можно подвергнуть такой проверке значение 27,5. Среднее из пяти остающихся значений равно 25,6, а новое среднее отклонение $\bar{D} = 0{,}4$. Проверяемое значение (27,5) отличается от нового среднего на 1,9, что превышает 4$\bar{D}$, и, следовательно, в соответствии с рассматриваемым критерием, должно быть отброшено. При достаточно большом числе данных ($N \geqslant 30$) метод обеспечивает приблизительно 99%-ную вероятность того, что отбрасывание подозрительного значения оправдано и что оно, скорее всего, обусловлено не просто случайными ошибками.

Столь высокий доверительный уровень (99%) нередко совсем не обязателен. Если ограничиться 2,5$\bar{D}$, вероятность оправданного отбрасывания результата, который отклоняется от среднего на бо́льшую величину, составляет около 20 : 1; этого вполне достаточно для большинства случаев, когда экспериментальная ошибка равна ~5%. В нашем примере сомнительный результат, 27,5, конечно, следовало бы отбросить и на основании критерия «2,5$\bar{D}$», так как 1,9 намного больше, чем 2,5·0,4.

VIII.Д.2. Использование t-значений

Этот метод основан на рассмотрении стандартного отклонения. Если в рассматриваемом выше примере снова подвергнуть проверке значение 27,5, то для пяти оставшихся значений среднее равно 25,6, а

стандартное отклонение $s = 0,5$. При $N = 5$ (и, следовательно, $N - 1 = 4$) поправочный коэффициент $t = 2,776$ (если требуется 95%-ный доверительный уровень), и любой результат, выходящий за пределы $25,6 \pm (0,5 \cdot 2,776) = 25,6 \pm 1,4$, можно отбросить как маловероятный. Значение 27,5 выходит за эти пределы, так что его отбрасывание оправдано и с точки зрения этого критерия (при 95%-ном доверительном уровне).

VIII.Д.3. Q-Критерий

Этим методом предпочитают пользоваться в тех случаях, когда имеется не более десяти результатов измерений. Разность между проверяемым значением и минимально отличающимся от него другим значением рассматриваемой серии измерений (по абсолютной величине) делят на ее «размах» (максимальную разность значений серии):

$$Q = \frac{|X_m - X_n|}{w}.$$

Результат деления сравнивают с указанными ниже стандартными Q-значениями:

N	Q	N	Q
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

Если частное от деления превышает соответствующее Q-значение, проверяемый результат измерения отбрасывают. В рассматриваемом выше примере для проверяемого значения 27,5 имеем

$$Q = \frac{27,5 - 26,2}{27,5 - 24,9} = \frac{1,3}{2,6} = 0,5.$$

Это число меньше, чем табличное Q-значение (0,56) при $N = 6$; следовательно, с точки зрения обсуждаемого критерия отбрасывание значения 27,5 не оправдано.

VIII.Е. КРИТЕРИИ ЗНАЧИМОСТИ

Существует несколько статистических критериев, которые можно использовать для оценки различных серий результатов, полученных на основании одного и того же или подобных экспериментов. Допустим, например, что для получения такой физической характеристики, как растворимость, могут использоваться два различных метода; с помощью подходящего критерия можно получить статистическое подтверждение тому, следует ли придавать значение какой-либо наблюдаемой разности между результатами двух различных серий измерений (при любом наперед заданном доверительном уровне). Выбор конкретного критерия зависит главным образом от того, какое сравнение хотят произвести, а также от характера данных.

Наиболее распространенными являются t-критерий Стьюдента и «хи-квадрат»-критерий (χ^2). Подробное изложение этих критериев можно найти в литературе [1—4] (см. разд. VIII.И) *.

---

* Обсуждение этого вопроса (в том числе, таблицы χ-значений) можно найти в книге: *Худсон Д.*, Статистика для физиков, изд. «Мир», 1967. — *Прим. перев.*

1. *t-Критерий Стьюдента.* Используется специально для анализа разностей между средними значениями различных серий результатов.

2. *«Хи-квадрат»-критерий.* Используется для оценки меры соответствия наблюдаемого и ожидаемого (теоретического) распределения данных. С помощью таблиц χ^2-значений можно ответить на вопрос: какова вероятность (p) чисто случайного получения соответствия, которое не лучше имеющегося между наблюдаемым и гипотетическим распределениями данных?

VIII.Ж. РЕГРЕССИОННЫЙ АНАЛИЗ. МЕТОД НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

Многие химические эксперименты включают измерение какой-либо зависимой, распределенной по нормальному закону переменной (Y) как функции независимой, контролируемой переменной (X). Чаще всего с такой ситуацией приходится иметь дело в исследовании кинетики реакций, когда Y может быть либо концентрацией продукта (или реагента), либо какой-нибудь мерой концентрации (например, объемом титранта, давлением или показанием счетчика), а X обычно представляет собой время, параметр, известный с большой точностью. Анализ таких данных называется *регрессионным анализом*, а прямая или другая графическая зависимость, полученная при этом, называется *линией* (или графиком) *регрессии.*

VIII.Ж.1. Получение графика линейной зависимости по методу наименьших квадратов

В большинстве случаев между переменными Y и X пытаются найти линейную зависимость; в этом случае функция (линия регрессии), описывающая зависимость между данными, должна иметь вид

$$Y = mX + b.$$

Если определить наилучшие значения тангенса наклона прямой (m) и величины отрезка b, отсекаемого прямой на оси Y, можно предсказывать значение Y при любом X с минимальной вероятной ошибкой. Можно показать, что максимальную вероятность совпадения с истинной линейной зависимостью имеет такая линия, для которой сумма квадратов отклонений значений Y, взятых по этой «наилучшей» линии, от соответствующих экспериментальных значений Y минимальна. Такой критерий, называемый методом наименьших квадратов, позволяет определить величины m и b, характеризующие прямую линию, которая дает наиболее точное соответствие с экспериментальными данными:

$$m = \frac{N\sum X_iY_i - (\sum X_i)(\sum Y_i)}{N\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2},$$

$$b = \overline{Y} - m\overline{X} = \frac{(\sum Y_i)(\sum X_i^2) - (\sum X_i)(\sum X_iY_i)}{N\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2},$$

где Y_i — экспериментальное значение, соответствующее X_i, а N — число «точек» измерения. В кинетических исследованиях для реакций первого порядка принято строить полулогарифмический график, так что при проведении вычислений вместо Y_i пользуются значениями $\ln Y_i$ (или $2{,}303 \cdot \lg Y_i$).

VIII.Ж.2. Стандартная ошибка аппроксимации

Подобно тому как стандартное отклонение является мерой вариации рассеяния относительно арифметического среднего, стандартная ошибка аппроксимации представляет собой меру вариации рассеяния относительно линии регрессии. Стандартная ошибка аппроксимации равна среднему квадратичному отклонению величины Y от линии регрессии и является мерой точности аппроксимации, выполненной по методу наименьших квадратов. Отклонения d величины Y $(d = Y_{\text{истинное}} - Y_{\text{теоретическое}})$ часто называют *остаточными* оклонениями относительно линии регрессии, а стандартная ошибка аппроксимации S_Y рассматривается как стандартное остаточное отклонение:

$$S_Y = \sqrt{\frac{\sum d^2}{N}}.$$

При $N < 30$ точек следует заменить в этой формуле N на $(N-1)$. Величину S_Y используют точно так же, как s; в пределах $\pm 1 S_Y$ заключено 68% случаев отклонения Y в обе стороны от линии регрессии (предполагается, что отдельные значения Y_i подчиняются нормальному или приблизительно нормальному закону распределения относительно линии регрессии). В данном случае возможно также использование поправочных коэффициентов t, которое обсуждалось выше.

VIII.Ж.3. Вычислительная программа для расчетов по методу наименьших квадратов

Расчет линии регрессии по методу наименьших квадратов (МНК) обычно выполняется с помощью настольной вычислительной (счетной) машины. Однако при наличии ЭВМ эта работа значительно упрощается. Ниже приведена программа такого расчета, написанная на языке ФОРТРАН-IV; эта программа при переходе от одного типа ЭВМ к другому нуждается лишь в небольших изменениях, которые доступны каждому специалисту.

Входные данные (X_i, Y_i) для контрольного примера $(N = 9)$ выбраны произвольно. На выходе ЭВМ печатаются следующие данные:

а) Квадрат стандартной ошибки линии регрессии (S_Y^2).

б) Тангенс угла наклона (m) и точка пересечения линии регрессии с осью $Y(b)$, а также их стандартные отклонения, определяемые соответственно выражениями

$$S_m^2 = S_Y^2 / \sum (X_i - \overline{X})^2 = S_Y^2 / \left[\sum X_i^2 - \left(\sum X_i\right)^2 / N\right],$$

$$S_b^2 = S_Y^2 \sum X_i^2 / N \sum (X_i - \overline{X})^2 = S_Y^2 \sum X_i^2 / \left[N \sum X_i^2 - \left(\sum X_i\right)^2\right].$$

в) Наблюдаемые значения X_i и Y_i (входные данные), вычисленные значения Y_i и остаточные отклонения (d_i) для каждой точки.

Вычисленные остаточные отклонения d_i могут быть использованы для выяснения того, насколько оправдано было бы отбросить любую из точек, если воспользоваться одним из описанных выше критериев. Запись программы следует за примерами ввода и выдачи контрольной задачи; строки записи, отмеченные слева буквой С, представляют собой комментарии, которые введены в запись лишь с целью дать пояснения и не входят в программу, как таковую.

Вычислительная программа для расчетов по МНК на языке ФОРТРАН-IV

а. Входные данные ($N = 9$)

```
TEST DATA FOR LEAST SQUARES PROGRAM
9
1.0,7.63
5.0,7.11
10.0,6.34
15.0,5.74
20.0,5.11
25.0,4.52
30.0,3.86
35.0,3.19
40.0,2.55
```

б. Выходные данные

```
TEST DATA FOR LEAST SQUARES PROGRAM
THE DATA HAVE A VARIANCE OF 0.0018
THE RESULTING SLOPE IS —0.1292 WITH A STD DEVIATION OF 0.0011
THE RESULTING INTERCEPT IS 7.7156 WITH A STD DEVIATION OF 0.0261
```

OBSERVED X	OBSERVED Y	CALCULATED Y	DIFFERENCE
1.00000	7.63000	7.58634	0.04366
5.00000	7.11000	7.06943	0.04057
10.00000	6.34000	6.42330	—0.08330
15.00000	5.74000	5.77716	—0.03716
20.00000	5.11000	5.13103	—0.02103
25.00000	4.52000	4.48489	0.03511
30.00000	3.86000	3.83875	0.02125
35.00000	3.19000	3.19262	—0.00262
40.00000	2.55000	2.54648	0.00352

END OF FILE ON DSK

в. Программа

```
      DIMENSION LABEL (14), X(50), Y(50)
C
C     THE NEXT 8 STATEMENTS ALLOW VARIATION OF INPUT AND OUTPUT
C     DEVICES. IF ALL INPUT AND OUTPUT WILL BE FROM THE SAME
C     DEVICE, THEN NIN AND NOUT CAN BE SET EQUAL TO THE DEVICE
C     NUMBERS OR CAN BE REPLACED BY THE SYMBOLIC NOTATION FOR
C     THE DEVICE (I. E. LPT FOR LINEPRINTER) AND THE NEXT 8
C     STATEMENTS ELIMINATED.
C
      TYPE 100
  100 FORMAT (35H1TYPE NUMBER OF UNIT USED FOR INPUT ,/)
      ACCEPT 200, NIN
  200 FORMAT (I3)
      TYPE 300
  300 FORMAT (36H TYPE NUMBER OF UNIT USED FOR OUTPUT ,/)
      ACCEPT 400, NOUT
  400 FORMAT (I3)
```

```
C
C     READ IN LABEL
C
    1 READ (NIN, 500) (LABEL(I), I = 1, 14)
  500 FORMAT (14A5)
C
C     READ IN NUMBER OF X, Y VALUES. MAXIMUM = 50.
C
      READ  (NIN, 600)N
  600 FORMAT  (I2)
C
C     READ IN X, Y VALUES, ONE VALUE OF  EACH (SEPARATED BY A COMMA)
C     ON  EACH  LINE.
C
      READ (NIN, 700)  (X(I), Y(I), I = 1, N)
  700 FORMAT (2F)
      SUMX = 0.0
      SUMY = 0.0
      SUMX2 = 0.0
      SUMXY = 0.0
      SUMD2 = 0.0
C
C     CALCULATION  OF  SLOPE  AND  INTERCEPT
C
      DO 2 I = 1, N
      SUMX = SUMX + X(I)
      SUMY = SUMY + Y(I)
      SUMX2 = SUMX2 + X(I)*X(I)
    2 SUMXY = SUMXY + X(I)*Y(I)
      DIV = N*SUMX2 - SUMX*SUMX
      SLOPE = (N*SUMXY - SUMX*SUMY)/DIV
      YINTR = (SUMY * SUMX2 - SUMX * SUMXY)/DIV
C
C     CALCULATION  OF  VARIANCE  OF  Y  AND  STD  DEV  OF  SLOPE  AND
C     INTERCEPT
C
      DO 3 I = 1,  N
      DEV = SLOPE*X(I) + YINTR - Y(I)
    3 SUMD2 = SUMD2 + DEV*DEV
      VARY = SUMD2/(N - 1)
      DSLOPE = SQRT  (N*VARY/DIV)
      DYINTR = SQRT  (SUMX2*VARY/DIV)
C
C     OUTPUT  RESULTS
C
      WRITE  (NOUT,  800)  (LABEL(I),  I = 1,  14),  VARY,  SLOPE,  DSLOPE,  YINTR,
      DYINTR
  800 FORMAT  (1H1,  14A5,  //  'THE   DATA  HAVE  A  VARIANCE  OF',  F8.4,/,
    1 'THE  RESULTING  SLOPE  IS',  F10.4,   'WITH  A  STD  DEVIATION  OF',
    2 F8.4,/,  'THE  RESULTING  INTERCEPT   IS',  F10.4,  'WITH  STD  DEVIATION
    3 OF',  F8.4,///)
C
C     THE  OBSERVED  AND  CALCULATED  VALUES  OF  Y  FOR  EACH  X  ARE
C     PRINTED  OUT  ALONG  WITH   THEIR  DEVIATIONS.  IF  THIS  OUTPUT  IS
C     NOT  DESIRED,  THE   NEXT  7  STATEMENTS  MAY  BE  DELETED.
C
```

```
      WRITE (NOUT, 900)
900   FORMAT ('OBSERVED X OBSERVED Y CALCULATED Y DIFFERENCE', 1//)
      DO 4 I = 1, N
      YCALC = SLOPE*X(I) + YINTR
      DIF = Y(I) — YCALC
    4 WRITE (NOUT, 1000)X(I), Y(I), YCALC, DIF
1000  FORMAT(4(F10.5,3X))
      GO TO 1
      END
```

VIII.Ж.4. Линейная аппроксимация по методу взвешенных наименьших квадратов

В большинстве случаев обработка результатов по методу наименьших квадратов предполагает наличие постоянной абсолютной ошибки в каждой точке. Например, предположим, что стандартное отклонение для Y равно 0,05; при наличии постоянной абсолютной ошибки все значения переменной Y во всем диапазоне ее изменения следовало бы характеризовать как $Y \pm 0{,}05$. Однако на практике экспериментальные условия обычно вызывают постоянную *относительную ошибку*, вследствие чего при расчетах по методу наименьших квадратов следует пользоваться *взвешенными* значениями переменной Y. В этом случае минимизируют сумму взвешенных квадратов остаточных отклонений. Методика видоизменения обычной процедуры метода наименьших квадратов для учета этого обстоятельства описана в работах [5, 6]. Дополнительное обсуждение этого вопроса можно найти в книге [7].

VIII.З. КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ

Корреляционный анализ подобен регрессионному анализу. В случае регрессионного анализа обычно пытаются предсказать значения одной переменной на основании сведений о контролируемой (точно известной) другой переменной. В отличие от этого при корреляционном анализе имеют дело с общей задачей отыскания зависимости между двумя или несколькими переменными, включающими случайные ошибки, а также с выяснением ее статистического характера. Например, при изучении механизма реакции бывает интересно выяснить, какое влияние на скорость (изменение концентрации, Y) может оказывать в отдельности или в совокупности каждая из следующих причин (X): давление, вязкость, концентрация каждого из компонентов, интенсивность облучения и т. д. График зависимости Y от X (в виде точек) называется диаграммой рассеяния; если экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, имеющую положительный тангенс наклона, говорят, что между двумя переменными существует хорошая положительная корреляция (при отрицательном тангенсе угла наклона — хорошая отрицательная корреляция). При совершенно случайном расположении точек имеет место нулевая корреляция (не существует явной линейной зависимости между переменными X и Y). Здесь мы ограничимся обсуждением *линейных соотношений* (имея в виду, что любая из переменных X и Y или они обе могут быть выражены в логарифмической шкале).

Количественной мерой линейности соотношения между переменными X и Y (любыми двумя переменными, включающими случайные

ошибки) является *коэффициент линейной корреляции* r — сравнительный показатель наличия взаимосвязи между X и Y:

$$r^2 = 1 - \frac{S_Y^2}{s_Y^2}.$$

Значения r^2 лежат в интервале от 0 до 1; следовательно, r может изменяться от -1 до $+1$. Если $S_Y = 0$ (строго прямолинейная зависимость), r должно быть равно -1 или $+1$. Отметим, что при $r^2 = r = 0$ линейная зависимость между переменными совершенно исключается, но это не означает, что между ними не существует вообще никакой зависимости.

Не следует пытаться извлечь из величины r слишком большой информации; например, если $r_1 = 0{,}4$ и $r_2 = 0{,}8$, то это значит, что имеются две положительные корреляции, причем одна лучше другой (но нельзя сказать, что одна вдвое лучше другой). Однако для случая $r_2 = 0{,}8$ можно сказать, что $(100\ r^2)\,\% = 64\,\%$ изменений переменной Y, включающей случайные ошибки, объясняются изменениями переменной X.

VIII.И. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neidig H. A., et al.*, Chemistry, **40**, № 10, 28; № 11, 28 (1967).
2. *Clark P. D., Craven B. R., Bosworth R. C. L.*, The Handling of Chemical Data, Pergamon Press, New York, 1968.
3. *Hinchen J. D.*, Practical Statistics for Chemical Research, Methuen, London, 1969.
4. *Bauer E. L.*, A Statistical Manual for Chemists, Academic Press, New York, 1971.
5. *Anderson K. P., Snow R. L.*, J. Chem. Educ., 44, 756 (1967).
6. *Smith E. D., Mathews O. M.*, J. Chem. Educ., **44**, 757 (1967).
7. *Brownlee K. A.*, Statistical Theory and Methodology in Science and Engineering, Wiley, New York, 1960, pp. 308—312.

9. СПРАВОЧНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБЩЕГО ХАРАКТЕРА

I. ВАЖНЕЙШИЕ ИСТОЧНИКИ СПРАВОЧНЫХ СВЕДЕНИЙ. БИБЛИОГРАФИЯ

Помимо большого количества специализированной справочной литературы, указанной в этой книге, существует множество других источников информации по общим и специальным вопросам химии. Эти источники перечислены в данном разделе. Следует, однако, оговориться, что здесь не обсуждаются обычные и хорошо известные справочники, указатели, энциклопедические издания, таблицы [1—5]* и многие другие химические и биохимические словари и справочники. В этом разделе речь идет об указании полезных, но относительно малоизвестных справочных источников. Довольно полная подборка литературы такого характера, относящейся в основном к спектральным свойствам веществ, приведена в разд. XI гл. 4. Полезным руководством к поиску источников информации по химии является монография «Как отыскать нужные сведения в химии» [6]; представляет интерес также «Словарь именных явлений и законов в химии, физике и математике» [7].

I.A. ИСТОЧНИКИ ЧИСЛЕННЫХ СПРАВОЧНЫХ ДАННЫХ

1. *Независимые перечни ссылок на справочные данные* по специальным проблемам можно найти в книгах [8], [9]. Эти издания дают наиболее полную информацию о том, где следует искать специальные данные по термодинамике, металлургии, физической химии, ядерной химии и т. п. Аннотация книги [8] помещена в справочнике [1].

2. *Национальная система стандартных справочных данных США*, NSRDS (National Standard Reference Data System). Система NSRDS создана в 1963 г. как программа Национального Бюро стандартов США и предназначена для обеспечения потребителей критически оцененными данными по физическим наукам. До 1972 г. Национальное Бюро стандартов США публиковало такие данные в виде специальных выпусков [10], однако с 1972 г. подборки данных и обзоры публикуются в новом периодическом журнале «Journal of Physical and Chemical Reference Data», издаваемом совместно Американским Химическим Обществом и Американским Институтом Физики.

3. *Биохимия.* Полезные сведения по лабораторной практике содержатся в книге [11]. Другими источниками данных, отвечающих современным требованиям, являются справочник [12] и сопутствующий ему [13].

---

* См., например, «Справочник химика» под ред. Б. П. Никольского («Химия», Л., 1971), «Краткую химическую энциклопедию» под ред. И. Л. Кнунянца («Советская энциклопедия», М., 1967), «Краткий справочник химика» В. И. Перельмана («Химия», М.—Л., 1964) или «Краткий справочник по химии» И. Т. Гороновского и др. («Наукова думка», Киев, 1974). — *Прим. перев.*

4. *Неорганическая химия.* Монография [14] представляет собой компактное и недорогое собрание важнейших данных и сведений по методике работы в области неорганической химии.

5. *Металлоорганическая химия.* Многотомное издание [15] представляет собой всесторонний источник информации по методам синтеза, физическим постоянным и реакциям соединений переходных элементов (т. 1), соединениям Ge, Sn и Pb (т. 2), соединениям As, Sb и Bi (т. 3); оно дополнено отдельным формульным указателем. Другим всеобъемлющим справочником по металлоорганическим соединениям и их температурам плавления и кипения является [16].

6. *Органическая химия.* Хорошим справочником физико-химических постоянных для чистых органических соединений является двухтомник [17]. Еще одно систематическое справочное издание, содержащее точные и обширные данные о физических свойствах, в основном углеводородов и их производных, см. [18]. Сведения о температурах плавления и кипения многих тысяч соединений можно найти в справочнике таблиц для идентификации органических соединений [19]. Критические постоянные и данные о давлении паров органических соединений опубликованы в [20, 21]. Подобные и другие данные собраны также в справочнике [1], стр. D-146 — D-178. Надежные данные о термодинамических свойствах органических соединений можно найти в [22] либо в аналогичной книге [23], которая охватывает также металлоорганические соединения.

7. *Теплофизические свойства веществ.* Так называется 13-томное издание [24], представляющее собой наиболее полный из всех существующих справочников экспериментальных и оценочных данных по теплопроводности, удельной теплоемкости, теплоизлучательным свойствам, диффузии и вязкости веществ.

I.Б. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СПРАВОЧНЫЕ РУКОВОДСТВА

1. *Реагенты для органического синтеза.* Так называется трехтомная антология органических реагентов и синтеза органических соединений [25]; эти тома переведены на русский язык (в русском издании тт. I—IV, V и VI соответственно), см. [26].

2. *Международное руководство по хроматографии.* Так называется ежегодная публикация [27].

I.В. НОМЕНКЛАТУРА

Современное состояние вопросов номенклатуры постоянно обсуждается в рубрике «Notes of Nomenclature» американского журнала «Journal of Chemical Education». В первой статье этой серии [28] содержится дискуссия и библиография по правилам номенклатуры, ею необходимо пользоваться как введением в соответствующую литературу. Наиболее современная номенклатура IUPAC для неорганической химии опубликована в [29], а для органической химии — в [30].

Ответы на большинство вопросов по химической номенклатуре (в области неорганической и органической химии, а также биохимии) можно найти в источниках [31—37], которые содержат подробную библиографию или конкретные правила номенклатуры, (см., например, статьи «Международное сотрудничество по научной номенклатуре» [31], «Библиография правил химической номенклатуры на различных языках» [32], обширное собрание авторитетных правил по номенклатуре [33], брошюры по номенклатуре IUPAC и другим, вновь появляющимся номенклатурным правилам, выпускаемые информационной организа-

цией «Chemical Abstracts Service» [34], фирменные указатели [35, а, б], указатель химических синонимов и торговых названий соединений [36], статью «Современные достижения стереохимической номенклатуры» [37], содержащую большую библиографию).

I.Г. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стандартными руководствами на английском языке являются многотомные периодически переиздающиеся издания [38] по технике эксперимента в неорганической химии и [39] по технике эксперимента в органической химии. Первые четыре тома «Методов органической химии» Губен-Вейля [40] охватывают подробности лабораторной техники практически по всем аспектам химии, включая аналитическую, физическую химию и химию изотопов, а также спектроскопические методы. Кроме того, можно указать ряд более конкретных источников, в которых обсуждаются специальные проблемы экспериментальной техники: например, книги А. Фогеля [41—44] по количественному и качественному неорганическому анализу и практической органической химии, руководство по синтезу и определению характерных свойств неорганических соединений [45], в котором имеются полезные практические сведения по технике эксперимента (обзор содержания этой книги и ссылки на подобные книги см. в [46]), по лабораторной технике в органической химии [47, 48], руководства по работе с веществами, чувствительными к присутствию воздуха [49], по вакуумной технике [50] и технике стеклодувных работ [51].

I.Д. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Наиболее распространенным источником сведений в этой области является специальный справочник [52]. Еще одно полезное руководство по технике безопасности в химической лаборатории [53] представляет собой сборник всех статей, которые публиковались в соответствующей рубрике с февраля 1967 г. по январь 1970 г. в журнале «Journal of Chem. Education»; эта продолжающаяся рубрика рекомендуется для постоянного ознакомления с новыми публикациями.

I.Е. МИКРОАНАЛИЗ

В качестве монографии по микроанализу и связанным с ним общим микрохимическим методам особенно рекомендуется [54].

I.Ж. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, 51th ed., 1970.
2. *Lange N.*, Handbook of Chemistry, New York, 1956.
3. The Merck Index, 8th ed., Merck and Co., Inc., New York, 1968.
4. *Landolt — Börnstein*, Zahlenwerte und Functionen aus Physik — Chemie — Astronomie — Geophysik und Technik, Berlin, Springer-Verlag.
5. International Critical Tables, McGraw-Hill Book Co., New York.
6. *Burman C. R.*, How to Find Out in Chemistry, Pergamon Press, London, 1966.
7. *Ballentyne D. W. G.*, *Lovett D. R.*, A Dictionary of Named Effects and Laws in Chemistry, Physics and Mathematics, Chapman and Hall, New York, 1970.
8. Continuous Numerical Data Projects, A Survey and Analysis, NAS-NRC, Printing and Publishing Office, NAS, Washington.
9. International Compendium of Numerical Data Projects. A Survey and Analysis, by CODATA (the Committee on Data for Science and Technology of the International Council of Scientific Unions), Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1969.
10. Superintendent of Documents, NSRDS—NBS (National Standard Reference Data System — National Bureau of Standards), U. S. Government Printing Office, Washington.

11. Data for Biochemical Research, Dawson R. M. C., et al., Eds., Oxford University Press, London, 1969.
12. The Handbook of Biochemistry and Biophysics, Damm H. C., et al., Eds., World Publishing Company, New York, 1966.
13. Methods and References in Biochemistry and Biophysics, Damm H. C., et al., Eds., World Publishing Company, New York, 1966.
14. *Heslop R. B.*, Numerical Aspects of Inorganic Chemistry, American Elsevier, New York, 1970.
15. Organometallic Compounds, Dub M., Ed., Springer-Verlag, New York, Vol. 1, 1966; Vol. 2, 1967; Vol. 3, 1968; Formula Index, 1970.
16. Handbook of Organometallic Compounds, Hagihara M., Kumada M., Okawara R., Eds., Benjamin, New York, 1968.
17. *Timmermens J.*, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, American Elsevier, New York, Vol. 1, 1950; Vol. 2, 1965.
18. *Dreisbach R. R.*, Physical Properties of Chemical Compounds, Advances in Chemistry Series, № 15. (1955, Vol. I); № 22 (1959, Vol. II); № 29 (Vol. III, 1961), ACS, Washington.
19. Handbook of Tables for Organic Compound Identification, 3rd ed., Rappoport Z., Ed., CRC Press, Cleveland, 1967.
20. Chem. Rev., 68, 659 (1968).
21. *Jordan J. E.*, Vapor Pressure of Organic Compounds, Wiley-Interscience, New York, 1954.
22. *Stull D. R., Westrum E. F., Jr., Sinke G. C.*, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, Wiley Interscience, New York, 1969.
23. *Cox J. D., Pilcher G.*, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London — New York, 1970.
24. Thermophysical Properties of Matter (TPRC Data Series), IFI/Plenum Data Corporation, New York.
25. *Fieser L. F., Fieser M. F.*, Reagents for Organic Synthesis, Wiley-Interscience, New York, Vol. 1, 1967; Vol. 2. 1969; Vol. 3, 1971.
26. *Физер Л., Физер М.*, Реагенты для органического синтеза т. I—V, «Мир», М., 1970—1971; т. VI, 1975.
27. International Chromatography Guide (J. Chromatog. Sci.), Preston Technical Abstract Co., Evanston, U. S. A.
28. J. Chem. Education, 48, 433 (1971) (номенклатура соединений).
29. Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2nd ed., Butterworth and Co., London, 1972.
30. Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B, C, 3rd ed., Butterworth and Co., London, 1971.
31. *Loening K. L.*, International Cooperation on Scientific Nomenclature, J. Chem. Docum., 10, 231 (1970).
32. *Trimble R. F.*, Bibliography of Rules of Chemical Nomenclature in Various Languages, J. Chem. Docum., 10, 231 (1970).
33. Handbook for Chemical Society Authors, 2nd ed., Cahn R. S., Ed., Special Publication № 14, Chemical Society, London, 1961.
34. Chemical Abstracts Service Publications, Catalogs on Nomenclature Rules, The Ohio State University, Columbus.
35. а) The Ring Index, 2nd ed., ACS, Special Issue Sales Department, Washington, 1960; б) SOCMA Handbook, Commercial Organic Chemical Names, ACS, Special Issue Sales Department, Washington, 1966.
36. *Gardner W.*, Chemical Synonyms and Trade Names, CRC Press, London, 6th ed., 1968; 7th ed., 1971 (Cooke E. I., Ed.).
37. *Eliel E.*, Recent Advances in Stereochemical Nomenclature, J. Chem. Educ., 48, 163 (1971).
38. Technique of Inorganic Chemistry, Jonassen H. B., Weissberger A., Eds., Wiley-Interscience, New York.
39. Technique of Organic Chemistry, Weissberger A., Ed., Wiley-Interscience, New York.
40. Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
41. *Vogel A. I.*, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd ed., Wiley, New York, 1962.
42. *Vogel A. I.*, Textbook of Macro and Semimacro Qualitative Inorganic Analysis, 4th ed., Wiley, New York, 1954.
43. *Vogel A. I.*, Textbook of Practical Organic Chemistry, 3rd ed., Wiley, New York, 1966.
44. *Vogel A. I.*, Elementary Practical Organic Chemistry, 2nd ed. Wiley, New York, 1966 (Vol. 1—3, Part 1, Small Scale Preparations; Part 2, Qualitative Organic Analysis; Part 3, Quantative Organic Analysis).
45. *Jolly W. L.*, The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, New York, 1970.
46. *Kauffman G. B.*, J, Chem. Educ., 48, A461 (1971).

47. *Wiberg K.*, Laboratory Technique in Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1960.
48. *Fieser L. F.*, *Heath D. C.*, Experiments in Organic Chemistry, Boston, 3rd ed., 1957.
49. *Shriver D. F.*, The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York, 1969.
50. *Brunner W. H.*, *Batzer T. H.*, Practical Vacuum Techniques, Van Nostran-Rheinhold, New York, 1965.
51. *Hammesfahr J. E.*, *Strong C. L.*, Creative Glass Blowing, W. H. Freeman, San Francisco, 1968.
52. Handbook of Laboratory Safety, 2nd ed., CRC Press, Cleveland, 1970.
53. Safety in the Chemical Laboratory, Vol. 2, Steere N. V., Ed., Chemical Education Publishing Co., Easton, 1971.
54. *Tölg G.*, Ultramicro Elemental Analysis, Interscience, New York, 1970.

II. АТОМНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ

Атомные, орбитальные и молекулярные модели используются для демонстрации особенностей строения изолированных атомов, атомных или гибридных орбитателей и молекул. Изготовление атомных и молекулярных моделей описано в [1—22].

II.A. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. а) *Mislow K.*, Introduction to Stereochemistry, Benjamin, New York, 1965, pp. 42—46; б) *Petersen Q.*, J. Chem. Educ., **47**, 24 (1970); в) *Bassow H.*, Construction and Uses of Atomic and Molecular Models, Pergamon Press, New York, 1968.
2. *Conrad C.*, *Bent H.*, J. Chem. Educ., **46**, 492 (1969).
3. *Gymer R. G.*, J. Chem. Educ., **46**, 493 (1969).
4. *Nye M. J.*, J. Chem. Educ., **46**, 175 (1969).
5. *Craig N. C.*, J. Chem. Educ., **46**, 23 (1969).
6. *Rodriguez F.*, J. Chem. Educ., **45**, 507 (1968); *Kaye H.*, ibid., **48**, 201 (1971).
7. *Yamana S.*, J. Chem. Educ., **45**, 245 (1968); *Freeland B. H.*, *O'Brien R. J.*, ibid., **48**, 771 (1971).
8. *Olsen R. C.*, J. Chem. Educ., **44**, 729 (1967).
9. *Sheppard W. J.*, J. Chem. Educ., **44**, 683 (1967).
10. *Larson G. O.*, J. Chem. Educ., **41**, 219 (1964).
11. *Brumlik G.*, J. Chem. Educ., **38**, 502 (1961).
12. а) *Cohen I.*, *Bustard T.*, J. Chem. Educ., **43**, 187 (1966); *Wahl A. C.*, Science, **151**, 961 (1966); б) *Norbury A.*, Educ. Chem., **5**, 1 (1968).
13. *Koltun W.*, Biopolymers, **3**, 665 (1965).
14. *Robinson*, Disc. Far. Soc., **16**, 125 (1954).
15. а) *Chipman W.*, J. Chem. Educ., **46**, 119 (1969); б) *Gootjes J.*, *Bakuwel G.*, J. Chem. Educ., **42**, 407 (1965).
16. *Fieser L. F.*, J. Chem. Educ., **42**, 409 (1965); *Fieser L. F.*, Chemistry in Three Dimensions, Rinco Instrument Co., 1963.
17. *Hendrickson H.*, *Srere P.*, J. Chem. Educ., **45**, 539 (1968).
18. *Brumlik G.*, *Barrett E.*, *Baumgarten R.*, J. Chem. Educ., **41**, 221 (1964); *Barrett E.*, J. Chem. Educ., **44**, 147 (1967); *Bumgardner C.*, *Wahl G.*, *Jr.*, J. Chem. Educ., **45**, 347 (1968).
19. *Godfrey J. C.*, J. Chem. Educ., **42**, 404 (1965).
20. *Lande S.*, J. Chem. Educ., **45**, 587 (1968).
21. *Berry R.*, *Botterill C.*, Educ. Chem., 4, 139 (1967).
22. *Gordon A. J.*, J. Chem. Educ., **47**, 30 (1970).

III. ИЗДАТЕЛЬСТВА, ПУБЛИКУЮЩИЕ ЛИТЕРАТУРУ ПО ХИМИИ

Abelard-Schuman, США.
The Aberdeen University Press Ltd., Англия.
Academic Press, США.
Addison-Wesley Publishing Co., США.
Allyn & Bacon, Inc., США.

American Association for the Advancement of Science, Publications Department, США.
American Chemical Society, Special Issue Sales, США.
American Elsevier Publishing Co., США.
American Institute of Physics, США.
American Library Association, США.
American Society of Biological Chemists, Inc., США.
American Society for Testing and Materials (ASTM), США.
Annual Reviews, Inc., США.
Athencum Publishers, США.
Barnes & Noble, Inc., США.
Basic Books, Inc., США.
W. A. Benjamin, Inc., США.
Blaisdell Publishing Company, США.
Clark Boardman Co., Ltd., США.
Burgess Publishing Co., США.
Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., Англия.
Butterworth & Co., Canada, Ltd., Канада.
Cambridge University Press, США.
Central Book Co., США.
Chapman & Hall, Ltd. (см. Barnes & Noble, Inc.), США.
Chemical Abstracts Service, США.
Chemical Education Publishing Co., США.
Chemical Publishing Co., Inc., США.
Chemical Rubber Co., США.
The Chemical Society, Англия.
The Clarendon Press (см. Oxford University Press), США.
Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, США.
Collier Books (см. The Macmillan Company), США.
Commission on Undergraduate Education in the Biological Sciences (CUEBS), США.
Consultants Bureau (см. Plenum Publishing Corp.), США.
Cornell University Press, США.
Marcel Dekker, США.
Doubleday and Company, Inc., США.
Dover Publications, Inc., США.
E. P. Dutton and Co., Inc., США.
Elsevier Publishing Co., Голландия.
Free Press (см. The Macmillan Company) Англия.
W. H. Freeman and Company, США.
Ginn and Co., США.
Willard Grant Press, США.
Hafner Publishing Company (см. Stechert-Hafner, Inc.), США.
Harcourt, Brace & World, Inc., США.
Harper & Row Publishers, США.
Harvard University Press, США.
D. C. Heath & Co., США.
Heyden and Son, Ltd., Англия.
Holden-Day, Inc., США.
Holt, Rinehart & Winston, Inc., США.
Haughton Mifflin Co., США.
Imperial Chemical Industries Ltd., Англия.
Intercontinental Medical Book Corporation, США.
Interscience Publishers, see John Wiley & Sons, Inc., США.
Waller J. Johnson, Inc., США.
S. Karger AG, Albert J. Phiebig, США.
E. & S. Livingston, Ltd., Англия.
Longmans, Green and Co., Ltd., Англия, США.
McGraw-Hill Book Company, Inc., США.
Mack Publishing Company, США.
Macmillan (Journals) Ltd., Англия.
The Macmillan Company (филиал Crowell-Collier & Macmillan, Inc.), США.
Merck & Co., Inc., США.
Methuen and Co., Ltd., Англия.
Nankado Co., Ltd., Япония.
National Research Council, США.
National Research Council of Canada, Канада.
National Translations Center, США.
New American Library (филиал Times Mirror Co.), США.
North Holland Publishing Co., Голландия.

Nutrition Foundation, Inc., США.
Oxford University Press, США.
Penguin Books, Inc., США.
Pergamon Press, Inc., США.
Plenum Publishing Corporation (Consultants Bureau), США.
Prentice-Hall, Inc., США.
Preston Technical Abstracts Co., США.
Reinhold Book Corporation (см. Van Nostrand Reinhold Co.), США.
The Ronald Press Company, США.
The Royal Australian Chemical Institute, Австралия.
St. Martin's Press, США.
Sadtler Res. Labs., Inc., США.
W. B. Saunders Company, США.
Scientific American, Inc., США.
Springer-Verlag New York, Inc., США (ФРГ).
Stechert-Hafner, Inc., США.
Stipes Publishing Co., США.
Georg Thieme Verlag, ФРГ.
Charles C. Thomas, Publisher, США.
The University of Chicago Press, США.
U. S. Government Printing Office, США.
University of Michigan Press, США.
Van Nostrand Reinhold Company, США.
Varian Associates, США.
Verlag-Chemie — GmbH, ФРГ.
Verlag Helvetica Chimica Acta, Швеция.
John Wiley & Sons, Inc. (Wiley-Interscience), США.
William & Wilkins Co., США.
Yale University Press, США.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

Из предисловия авторов 9

1. Свойства молекулярных систем 11

I. Свойства растворителей и некоторых жидкостей 11
I. А. Основные константы 22
I. Б. Указатели к таблице основных констант 22
I. Б. 1. Алфавитный указатель названий 22
I. Б. 2. Указатель температур плавления в порядке возрастания . . . 22
I. Б. 3. Указатель температур кипения в порядке возрастания 26
I. Б. 4. Указатель диэлектрических проницаемостей в порядке возрастания 27
I. Б. 5. Указатель двойных азеотропных смесей 27
I. В. Давление паров некоторых жидкостей 27
I. Г. Торговые и химические названия растворителей 28
I. Г. 1. Карбитолы: простые эфиры диэтиленгликоля $ROCH_2CH_2OCH_2CH_2OR'$ 28
I. Г. 2. Целлозольвы: простые эфиры этиленгликоля $ROCH_2CH_2OR'$ 28
I. Г. 3. Крауны и криптаты 29
I. Г. 4. Даутерм А 29
I. Г. 5. Фреоны: фторированные углеводороды и их смеси 29
I. Г. 6. Глимы: $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 29
I. Г. 7. Керосин 30
I. Г. 8. Нафта 30
I. Г. 9. Петролейные эфиры 30
I. Г. 10. Скеллизольвы: смеси насыщенных углеводородов 30
I. Г. 11. Сверхкислоты 30
I. Д. Эмпирические параметры растворителей 30
I. Д. 1. Определения 30
I. Д. 2. Параметр Z некоторых растворителей 32
I. Д. 3. Корреляция эмпирических параметров растворителей с величинами Z при 25 °С 32
I. Е. Список литературы 33

II. Азеотропные смеси 33
II. А. Двойные азеотропные смеси 34
II. Б. Тройные азеотропные смеси 39

III. Эмпирические зависимости между температурой кипения и давлением . . 41
III. А. Определение изменения температуры кипения с изменением давления для неассоциированных жидкостей (приближенный метод) . . . 41
III. Б. Эмпирическое уравнение для некоторых соединений 43
III. В. Номограммы давление паров — температура 44
III. Г. Диаграмма давление — температура 46
III. Д. Список литературы 46

IV. Свойства некоторых газов 47
IV. А. Список литературы 47

V. Свойства некоторых солевых систем 47
V. А. Индивидуальные соли 51
V. А. 1. Температуры плавления четвертичных аммониевых солей $R_4N^+X^-$ 51
V. А. 2. Свойства неорганических солей 51
V. А. 3. Расплавы гидратов солей 53
V. Б. Двойные эвтектические смеси с низкой температурой плавления . . 53
V. В. Тройные эвтектические смеси с низкой температурой плавления . . . 53
V. Г. Список литературы 54

VI. Структура и свойства природных α-аминокислот 54

VII. Свойства и применение жидких кристаллов 54
VII. А. Список литературы 60

VIII. Прототропная таутомерия 61
VIII. А. Введение 61
VIII. Б. Карбонильные соединения 61
VIII. В. Равновесие оксим ⇄ нитрозо-форма 64
VIII. Г. Равновесие нитро ⇄ ацинитро-форма 64
VIII. Д. Гетероциклические системы 64
VIII. Д. 1. Пиридоны («оксипиридины») и их аналоги 64
VIII. Д. 2. Пиримидиноны 65
VIII. Д. 3. Амины 66
VIII. Д. 4. Другие гетероциклы 66
VIII. Е. Список литературы 66

IX. Кислоты и основания 67
IX. А. Введение 67
IX. А. 1. Теория кислот и оснований Бренстеда 67
IX. А. 2. Теория кислот и оснований Льюиса 68
IX. Б. Влияние растворителей 69
IX. В. Константы кислотности 70
IX. В. 1. Основной указатель к имеющейся литературе 70
IX. В. 2. Константы диссоциации некоторых кислот в воде 70
IX. В. 3. Константы диссоциации некоторых азотсодержащих оснований в воде 72
IX. В. 4. Приближенные значения pK_a для некоторых классов веществ и отдельных соединений 73
IX. В. 5. Приближенные данные о кислотности некоторых С—Н-кислот 73
IX. В. 6. Функция кислотности Гаммета и другие функции кислотности 78
IX. Г. Свойства некоторых наиболее важных сильных оснований 81
IX. Д. Стандартные буферные растворы 81
IX. Д. 1. Значения pH стандартных буферных растворов 87
IX. Д. 2. Номограммы для ацетатных и фосфатных буферных растворов 87
IX. Д. 3. Другие буферные растворы 88
IX. Е Первичные стандарты для определения точных концентраций . . . 90
IX. Ж. Состав некоторых кислот и оснований (степень чистоты «Reagent grade») 90
IX. З. Приближенные значения pH концентрированных растворов некоторых веществ 91
IX. И. Кислотно-основные индикаторы 92
IX. К. Список литературы 93

2. Свойства атомов и связей 95

I. Свойства элементов 95
I. А. Список литературы 103

II. Свойства изотопов химических элементов 103
II. А. Список литературы 127

III. Длины отдельных связей 127
III. А. Список литературы 130

IV. Эффективные вандерваальсовы радиусы 130
IV. А. Список литературы 131

V. Углы между связями и гибридизация 131
V. А. Идеальные значения углов между прямыми, соединяющими ядра, для случаев чистой гибридизации 132
V. Б. Углы между некоторыми связями 132
V. В Список литературы 133

VI. Прочности некоторых связей 134
VI. А. Простые (ординарные) связи 134
VI. Б. Кратные связи 135
VI. В. Список литературы 135

VII. Силовые постоянные 135
VII. А. Список литературы 138

VIII. Барьеры внутреннего вращения и инверсии 138
VIII. А. Пирамидальная инверсия 138

VIII. Б. Инверсия в плоскости 140
VIII. В. Внутреннее вращение 141
VIII. В. 1. Барьеры внутреннего вращения относительно ординарных связей углерода в простых молекулах 141
VIII. В. 2. Барьеры внутреннего вращения в амидах и других соединениях 141
VIII. В. 3. Барьеры инверсии циклов (обращения циклов) 145
VIII. Г. Псевдовращение 146
VIII. Д. Список литературы 146

IX. Дипольные моменты связей и функциональных групп 147
IX. А. Введение 147
IX. Б. Моменты углерод-углеродных связей 148
IX. В. Моменты различных связей 148
IX. Г. Дипольные моменты координационных связей 149
IX. Д. Дипольные моменты различных функциональных групп 149
IX. Е. Список литературы 150

X. Ароматичность 151
X. А. Введение 151
X. Б. Определения 151
X. Б. 1. Ароматичность 151
X. Б. 2. Антиароматичность 151
X. Б. 3. Гомоароматичность 152
X. Б. 4. Альтернантные и неальтернантные углеводороды 152
X. Б. 5. Правило Крэга 153
X. Б. 6. Энергия резонанса и связанные с ней параметры 153
X. В. Значения энергий резонанса и делокализации 154
X. Г. Критерии ароматичности 156
X. Д. Список литературы 156

3. Кинетика и термодинамика 157

I. Параметры активации и кинетика отдельных реакций 157
I. А. Основные уравнения для определения параметров активации из данных по скоростям реакций 157
I. А. 1. Основные уравнения для скоростей реакций 157
I. А. 2. Обозначения и константы в уравнениях Аррениуса и Эйринга 158
I. А. 3. Уравнение Аррениуса 158
I. А. 4. Уравнение Эйринга (теория переходного состояния) 158
I. А. 5. Объем активации 159
I. А. 6. Изотопные эффекты 159
I. А. 7. Реакции, лимитируемые диффузией 159
I. Б. Замещение и сольволиз 160
I. Б. 1. Реакции S_N2 (R — первичный атом углерода) 160
I. Б. 2. Реакции S_N1 161
I. В. Присоединение 161
I. Г. Мономолекулярное элиминирование и разложение в газовой фазе . . 162
I. Д. Мономолекулярные перегруппировки (изомеризация) 162
I. Е. Окисление — восстановление в водных растворах 163
I. Ж. Изотопные эффекты 163
I. Ж. 1. Основные уравнения 163
I. Ж. 2. Кинетические изотопные эффекты дейтерия 164
I. Ж. 3. Изотопные эффекты в равновесиях, изотопные эффекты растворителей и некоторые другие изотопные эффекты 164
I. З. Список литературы 165

II. Линейные соотношения между свободными энергиями 166
II. А. Введение 166
II. Б. Уравнение Гаммета 166
II. Б. 1. Обычные гамметовские σ-константы заместителей 167
II. Б. 2. Величины ρ некоторых реакций 169
II. В. Модифицированные уравнения Гаммета и уравнение Тафта 170
II. В. 1. σ-Константы в различных шкалах 171
II. В. 2. Уравнение Тафта 171
II. В. 3. Значения различных параметров заместителей 174
II. Г. Параметры нуклеофильности 174
II. Г. 1. Уравнение Свена — Скотта 174
II. Г. 2. Уравнение Эдвардса 175
II. Д. Список литературы 176

III. Величины конформационных свободных энергий 176
III. А. Список литературы 178
IV. Диаграмма свободная энергия — состав 178

4. Спектроскопия 181

I. Электромагнитный спектр 181

II. Растворители и другие материалы, применяемые в спектральных измерениях 183
II. А. Растворители для исследования спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях и спектров флуоресценции 183
II. Б. Растворители для исследования ИК-спектров 183
II. Б. 1. Материалы для приготовления таблеток и паст 185
II. Б. 2. Инфракрасные спектры наиболее распространенных растворителей и других веществ 193
II. Б. 3. Растворители для исследования спектров в ближней ИК-области 193
II. Б. 4. Растворители для исследования спектров в дальней ИК-области 194
II. В. Список литературы 194

III. Оптические материалы, применяемые в спектроскопии и фотохимии . . . 195
III. А. Материалы для призм, используемых в ИК-области спектра 195
III. Б. Пропускающая способность различных стекол 196
III. В. Пропускающая способность оптических кристаллов и других материалов 196
III. Г. Диапазоны пропускания оптических окошек, источников и приемников (в области 10—1000 мкм) 199
III. Д. Список литературы 200

IV. Колебательные спектры 200
IV. А. 1. Введение 200
IV. А. 2. Определение толщины кювет 201
IV. А. 3. Спектры ИК-поглощения и комбинационного рассеяния 201
IV. Б. Колебательная (средняя) ИК-область 201
IV. Б. 1. Обозначения и сокращения 201
IV. Б. 2. Наиболее интересные диапазоны средней ИК-области 202
IV. Б. 3. Указатель корреляционных данных по колебательным ИК-спектрам 203
IV. Б. 4. Корреляционные данные по колебательным ИК-спектрам . . 203
IV. В. Дальняя ИК-область 225
IV. Г. Ближняя ИК-область 233
IV. Д. Список литературы 234

V. Электронные спектры поглощения и испускания: ультрафиолетовая и видимая области 235
V. А. Терминология и обозначения, применяемые в электронной спектроскопии 236
V. Б. Стандартные спектральные данные для калибровки прибора 237
V. В. Спектральные данные для органических соединений 238
V. В. 1. Сведения о характере поглощения для типичных несопряженных хромофоров 238
V. В. 2. Максимумы полос поглощения ароматических соединений . . 238
V. В. 3. Эмпирические правила вычисления максимумов $\pi \rightarrow \pi^*$-полос поглощения в сопряженных системах 242
V. Г. Спектральные данные для неорганических соединений 244
V. Г. 1. Спектрохимические ряды 244
V. Г. 2. Спектральные данные для свободных ионов 244
V. Д. Список литературы 245

VI. Оптическая активность и оптическое вращение 246
VI. А. Терминология и определения 246
VI. А. 1. Измерения оптического вращения в монохроматическом свете 246
VI. А. 2. Дисперсия оптического вращения (ДОВ) и круговой дихроизм (КД) 246
VI. А. 3. (*RS*)-Номенклатура 248
VI. Б. Методы предсказания абсолютной конфигурации и вращения . . . 249
VI. Б. 1. Правила Брюстера 249
VI. Б. 2. Правило знаков для аксиально замещенных α-галогенкетонов 251
VI. Б. 3. Правило октанта 251
VI. Б. 4. Другие методы исследования конфигураций молекул 253
VI. В. Характеристики эффекта Коттона для некоторых соединений . . . 253

VI. Г. Методы разделения оптически активных соединений и применяемые для этого реагенты . . . 256
VI. Г. 1. Реагенты для химического разделения оптически активных соединений . . . 256
VI. Г. 2. Хроматографические методы разделения оптически активных соединений . . . 258
VI. Д. Оптическая чистота . . . 259
VI. Д. 1. Определения . . . 259
VI. Д. 2. Методы определения оптической чистоты, включающие действительное разделение энантиомеров или диастереомерных производных . . . 260
VI. Д. 3. Методы определения оптической чистоты, не включающие разделения . . . 260
VI. Е. Список литературы . . . 260

VII. Масс-спектрометрия . . . 262
VII. А. Потенциалы ионизации некоторых нейтральных веществ . . . 262
VII. Б. Дублеты, часто встречающиеся в масс-спектрах, и соответствующие им разности масс . . . 265
VII. В. Ионные фрагменты, часто встречающиеся в масс-спектрах . . . 266
VII. Г. Нейтральные фрагменты, часто встречающиеся в масс-спектрах 268
VII. Д. Точное определение масс. Стандарты и сопоставление пиков . . . 269
VII. Е. Пики в масс-спектре перфторкеросина, используемые для калибровки масс . . . 269
VII. Ж. Метастабильные переходы и ионы . . . 270
VII. З. Список литературы . . . 271

VIII. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса . . . 271
VIII. А. Введение . . . 271
VIII. Б. Терминология . . . 272
VIII. Б. 1. Определения . . . 272
VIII. Б. 2. Требования к представлению спектров ЯМР . . . 273
VIII. Б. 3. Требования к публикации данных о спектрах ЯМР . . . 273
VIII. Б. 4. Дополнительные замечания . . . 273
VIII. В. Эталонные соединения . . . 274
VIII. Г. Протонный магнитный резонанс (ПМР) . . . 275
VIII. Г. 1. Эталонные соединения . . . 275
VIII. Г. 2. Растворители . . . 275
VIII. Г. 3. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ПМР . . . 275
VIII. Г. 4. Корреляционные таблицы химических сдвигов ПМР . . . 283
VIII. Г. 5. Эмпирические корреляции для химических сдвигов . . . 295
VIII. Г. 6. Константы спин-спинового взаимодействия . . . 297
VIII. Д. Магнитный резонанс на ядрах ^{13}C . . . 306
VIII. Д. 1. Эталонные соединения . . . 306
VIII. Д. 2. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ЯМР-^{13}C . . . 307
VIII. Д. 3. Корреляционные таблицы химических сдвигов ЯМР-^{13}C . . . 307
VIII. Д. 4. Константы спин-спинового взаимодействия . . . 312
VIII. Е. Магнитный резонанс на ядрах ^{19}F (ЯМР-^{19}F) . . . 313
VIII. Е. 1. Эталонные соединения . . . 315
VIII. Е. 2. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ^{19}F . . . 315
VIII. Е. 3. Корреляционные таблицы химических сдвигов ^{19}F . . . 315
VIII. Е. 4. Константы спин-спинового взаимодействия . . . 316
VIII. Ж. Магнитный резонанс на ядрах ^{31}P . . . 318
VIII. Ж. 1. Эталонные соединения . . . 319
VIII. Ж. 2. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ^{31}P . . . 319
VIII. Ж. 3. Корреляционная таблица химических сдвигов ^{31}P . . . 319
VIII. Ж. 4. Константы спин-спинового взаимодействия . . . 320
VIII. З. Магнитный резонанс на ядрах азота . . . 321
VIII. З. 1. Эталонные соединения . . . 321
VIII. З. 2. Общие данные о диапазонах химических сдвигов ЯМР азота 322
VIII. З. 3. Корреляционная таблица химических сдвигов ядер азота . . 322
VIII. З. 4. Константы спин-спинового взаимодействия . . . 322
VIII. И. Магнитный резонанс на других ядрах . . . 324
VIII. И. 1. Бор . . . 324
VIII. И. 2. Кислород . . . 325
VIII. И. 3. Кремний . . . 325
VIII. И. 4. Галогены . . . 325
VIII. И. 5. Литий . . . 325
VIII. И. 6. Натрий . . . 325
VIII. И. 7. Олово . . . 325

VIII. К. Специальные методы исследований и применения ЯМР 325
VIII. К. 1. Применение ЯМР в биологических исследованиях 326
VIII. К. 2. Конформационный анализ и измерения при переменной температуре 326
VIII. К. 3. Процессы обмена 327
VIII. К. 4. Сверхпроводящие магниты 328
VIII. К. 5. Методика усреднения по времени спектров ЯМР 328
VIII. К. 6. Фурье-спектроскопия 329
VIII. К. 7. Двойной резонанс 330
VIII. К. 8. Ядерный эффект Оверхаузера 330
VIII. К. 9. Химически индуцированная динамическая поляризация ядер 331
VIII. К. 10. Анализ спектров ЯМР 331
VIII. К. 11. Парамагнитный сдвиг в спектрах ЯМР 335
VIII. К. 12. Жидкокристаллические растворители 336
VIII. Л. Магнитные свойства изотопов химических элементов 337
VIII. М. Список литературы 346

IX. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса 350
IX. А. Введение 350
IX. Б. Спин-спиновое взаимодействие 351
IX. В. Метод спиновой метки 354
IX. Г. Список литературы 354

X. Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса 355
X. А. Список литературы 356

XI. Библиография справочных изданий по спектроскопии 356
XI. А. Инфракрасные спектры 356
XI. Б. Электронные спектры 358
XI. В. Спектры ядерного магнитного резонанса 358
XI. Г. Спектры электронного парамагнитного резонанса 359
XI. Д. Масс-спектры 359
XI. Е. Рентгеноструктурные данные 360
XI. Ж. Мессбауэровские спектры 360
XI. З. Разное 361

5. Фотохимия 362

I. Диаграмма электронных энергетических состояний (диаграмма Яблонского) 362

II. Перенос энергии из возбужденного состояния. Сенсибилизаторы и тушители 363
II. А. Кетоны 364
II. Б. Альдегиды 366
II. В. Кислоты и их производные 366
II. Г. Ароматические углеводороды, гетероциклические соединения и их производные 366
II. Д. Сопряженные ароматические соединения и олефины 367
II. Е. Ненасыщенные соединения азота 368
II. Ж. Прочие соединения 368

III. Источники света и оборудование для фотохимии 368
III. А. Терминология 368
III. Б. Свойства ламп 369
III. В. Лазерные системы 370
III. Г. Фотохимические реакторы 371
III. Д. Светофильтры 372
III. Д. 1. Стеклянные фильтры 372
III. Д. 2. Химические фильтры (растворы) 372

IV. Химическая актинометрия. Квантовый выход 373
IV. А. Ферриоксалат 374
IV. Б. Уранилоксалат 376
IV. В. Соль Рейнеке 376
IV. Г. Бензофенон — бензгидрол 376
IV. Д. Пары ацетона 377
IV. Е. Пары гексафторацетона 377
IV. Ж. Закись азота 377

V. Поставщики оборудования для фотохимии 377

VI. Список литературы 378

6. Хроматография 380
I. Основные типы хроматографии и определения 380
I. А. Адсорбционная хроматография 380
I. Б. Распределительная хроматография 380
I. В. Ионообменная хроматография 380
I. Г. Электронообменная хроматография 380
I. Д. Электрофорез 380
I. Е. Гель-фильтрация и гель-проникающая хроматография 381
I. Ж. Величина R_f 381
I. З. Размеры в мешах и диаметр частиц 381
II. Адсорбционная хроматография 382
II. А. Адсорбенты для колоночной, тонкослойной и газовой адсорбционной хроматографии 382
II. Б. Степени активности окиси алюминия 386
II. В. Элюотропные серии. Относительная сила растворителей 386
II. Г. Колоночная хроматография: некоторые рекомендации 387
II. Д. Тонкослойная хроматография: некоторые рекомендации 388
III. Хроматография на бумаге 391
III. А. Миксотропные серии растворителей 391
III. Б. Основные типы бумаги для хроматографии 391
III. В. Рекомендуемые системы растворителей 392
IV. Колоночная и тонкослойная распределительная хроматография 393
IV. А. Основные носители и типы разделяемых соединений 393
IV. Б. Колоночная распределительная хроматография: некоторые рекомендации 394
V. Ионообменная хроматография 394
V. А. Основные типы ионообменных смол 394
V. Б. Ряды сродства ионов (лиотропные серии) 395
V. В. Ионообменные смолы, выпускаемые промышленностью 395
V. В. 1. Фирменные названия смол и изготовители 395
V. В. 2. Некоторые типы ионообменных смол 396
VI. Гель-фильтрация и гель-проникающая хроматография 399
VI. А. Типы и свойства фильтрующих гелей 399
VI. Б. Типы и свойства ионообменных гелей 401
VI. В. Типы и свойства проницаемых гелей 401
VII. Автоматическая жидкостная хроматография 403
VIII. Электрофорез 403
IX. Газовая хроматография 404
IX. А. Основные уравнения и определения 404
IX. А. 1. Удерживаемый объем V_R 404
IX. А. 2. Индекс удерживания (индекс Ковача) 405
IX. А. 3. Реакционная газовая хроматография. Пиролитическая газовая хроматография. Пиролитическая газовая хроматография с гидрированием продуктов пиролиза 405
IX. А. 4. Колонки Голея, или капиллярные колонки (незаполненные трубчатые колонки) 405
IX. А. 5. Силилирование и другие процессы модификации 405
IX. Б. Свойства газов-носителей и рекомендуемые скорости потоков 406
IX. В. Свойства детекторов 408
IX. Г. Сравнение методов интегрирования хроматограмм 408
IX. Д. Твердые носители 409
IX. Е. Неподвижные фазы и приготовление колонок 410
X. Сведения о фирмах-изготовителях 412
XI. Список литературы 413

7. Экспериментальная техника 415
I. Свойства основных лабораторных материалов 415
I. А. Стекло 415
I. А. 1. Свойства некоторых стекол, выпускаемых промышленностью 416
I. А. 2. Шлифы, краны и пробки 416
I. А. 3. Соединение стекла с металлом 418
I. Б. Пластмассы 419

I. В. Каучуки 419
I. Г. Силиконовые масла 425
I. Д. Металлы и сплавы 425
I. Е. Припои и флюсы 425
I. Е. 1. Мягкие припои 428
I. Е. 2. Твердые припои 428
I. Ж. Клеи 428
I. З. Смазки для кранов и подобные материалы 430
I. З. 1. Смазки 430
I. З. 2. Герметики и воски 432
I. З. 3. Масла для диффузионных насосов 432
I. И. Характеристики фильтров 433
I. И. 1. Стандартные размеры бумажных фильтров 433
I. И. 2. Вспомогательные фильтрующие материалы 433
I. И. 3. Ультратонкие фильтры 434
I. И. 4. Фильтры амикон (Amicon) 435
I. К. Список литературы 435

II. Стандартные растворы для мытья стеклянной посуды 435
II. А. Хромовая кислота 436
II. Б. Спиртовая гидроокись натрия (калия) 436
II. В. Нохромикс (Nochromix) 436
II. Г. Смесь серной и дымящей азотной кислот 436
II. Д. Тринатрийфосфат 436

III. Очистка растворителей 437
III. А. Введение 437
III. А. 1. Чистота растворителей 437
III. А. 2. Основные меры предосторожности 437
III. Б. Методы очистки 437
III. Б. 1. Аммиак 438
III. Б. 2. Ароматические углеводороды 438
III. Б. 3. Ацетон 438
III. Б. 4. Ацетонитрил 439
III. Б. 5. *трет*-Бутиловый спирт 439
III. Б. 6. Гексаметилфосфорамид 439
III. Б. 7. Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля) 439
III. Б. 8. Диметилсульфоксид 439
III. Б. 9. N,N-Диметилформамид 439
III. Б. 10. 1,4-Диоксан 440
III. Б. 11. Диэтиловый эфир 440
III. Б. 12. Метанол 440
III. Б. 13. Метиленхлорид 440
III. Б. 14. Морфолин 441
III. Б. 15. Ненасыщенные углеводороды 441
III. Б. 16. Нитроалканы 441
III. Б. 17. Нитробензол 441
III. Б. 18. Пиперидин 441
III. Б. 19. Пиридин 441
III. Б. 20. 1-Пропанол 442
III. Б. 21. 2-Пропанол 442
III. Б. 22. Серная кислота 442
III. Б. 23. Сернистый ангидрид (двуокись серы) 442
III. Б. 24. Сероуглерод 442
III. Б. 25. Сульфолан 442
III. Б. 26. Тетрагидрофуран 443
III. Б. 27. Уксусная кислота 443
III. Б. 28. Четыреххлористый углерод 443
III. Б. 29. Хлороформ 443
III. Б. 30. Этанол 443
III. Б. 31. Этилацетат 444
III. Б. 32. Этилендихлорид (1,2-дихлорэтан) 444
III. Б. 33. Другие растворители 444
III. В. Список литературы 444

IV. Определение и удаление перекисей 445
IV. А. Методы быстрого определения перекисей в жидкостях 445
IV. Б. Удаление перекисей (в частности, из простых эфиров) 445
IV. В. Список литературы 446

V. Химические методы удаления кислорода из газов и жидкостей 446
V. А. Пирогаллол 446

V. Б. Раствор Физера 446
V. В. Дитионит натрия 447
V. Г. Раствор, содержащий Cr^{2+} 447
V. Д. $LiAlH_4$ — бензпинаколин 447
V. Е. Бензофенонкетил 447
V. Ж. Катализатор BTS 447
V. З. Медные опилки 448
V. И. Деоксо (Deoxo), оксисорб (Oxisorb) и ридокс (Ridox) 448
V. К. Список литературы 448

VI. Простые химические методы определения некоторых газов 448
VI. А. Список литературы 450

VII. Простые методы получения некоторых сухих газов 450

VIII. Растворители для кристаллизации 450

IX. Растворители для экстракции из водных растворов 456

X. Высушивающие агенты 456

X. А. Агенты для обезвоживания жидкостей 456
X. Б. Агенты для эксикаторов и хлоркальциевых трубок 456
X. В. Молекулярные сита 459
X. Г. Титрование по Карлу Фишеру и определение воды 459
X. Д. Список литературы 460

XI. Растворители и бани для нагревания и охлаждения 460
XI. А. Жидкости, используемые в банях для нагревания 460
XI. Б. Специальные жидкости для низких температур 463
XI. В. Низкотемпературные бани 463
XI. Г. Охлаждающие смеси из соли и льда 465
XI. Д. Список литературы 466

XII. Определение молекулярного веса 466
XII. А. Список литературы 466

XIII. Некоторые сведения, необходимые для безопасной работы с наиболее распространенными химическими веществами 467

8. Математические сведения и численные данные 475

I. Международная система единиц и физико-химические постоянные 475
I. А. Система единиц СИ 475
I. А. 1. Основные и производные единицы 475
I. А. 2. Дополнительные рекомендации 476
I. А. 3. Определение величин основных и некоторых других единиц 476
I. А. 4. Приставки, указывающие десятичные доли и кратные единицы 477
I. Б. Физические и химические постоянные 477
I. Б. 1. Принятые значения постоянных 477
I. Б. 2. Различные постоянные и единицы 479
I. Б. 3. Сравнительная шкала размеров различных объектов 479
I. В. Список литературы 480

II. Таблицы и соотношения для перевода единиц из различных систем 480
II. А. Длина, площадь, объем, масса, энергия, частота, длина волны 480
II. Б. Соотношения между различными единицами температуры 483
II. В. Соотношения между единицами давления, силы, мощности 483

III. Таблица для перевода длин волн в волновые числа 483

IV. Таблица десятичных логарифмов 494

V. Вспомогательные таблицы для вычисления молекулярных весов и относительного элементного состава соединений 498

VI. Молекулярная симметрия: определения и распространенные системы 500
VI. А. Понятия и обозначения 500
VI. Б. Классификация типов симметрии 501
VI. Б. 1. Объекты, не имеющие зеркальной симметрии 501
VI. Б. 2. Объекты, имеющие зеркальную симметрию 501
VI. Б. 3. Диаграмма для определения точечной группы симметрии молекул 502
VI. В. Примеры наиболее распространенных точечных групп 502
VI. Г. Таблицы характеров наиболее распространенных групп симметрии 507

VI. Д. Список литературы 511

раммы для расчетов на электронных вычислительных машинах . . 511
. Список литературы 512
тистическая обработка результатов эксперимента 512
А. Значащие цифры 512
Б. Надежность измерений 513
В. Типы ошибок 514
Г. Определение величины случайной ошибки 514
III. Г. 1. Среднее отклонение 514
III. Г. 2. Стандартное отклонение 514
III. Г. 3. t-Распределение 516
Д. Отбрасывание малоправдоподобных данных 517
III. Д. 1. Метод «четырех $\overline{D}$» 517
III. Д. 2. Использование t-значений 517
III. Д. 3. Q-Критерий 518
Е. Критерии значимости 518
Ж. Регрессионный анализ. Метод наименьших квадратов 519
VIII. Ж. 1. Получение графика линейной зависимости по методу наименьших крадратов 519
VIII. Ж. 2. Стандартная ошибка аппроксимации 520
VIII. Ж. 3. Вычислительная программа для расчетов по методу наименьших квадратов 520
VIII. Ж. 4. Линейная аппроксимация по методу взвешенных наименьших квадратов 523
. З. Коэффициент корреляции 523
. И. Список литературы 524

ные сведения общего характера 525
нейшие источники справочных сведений. Библиография 525
. Источники численных справочных данных 525
. Специальные справочные руководства 526
. Номенклатура 526
. Техника эксперимента 527
. Техника безопасности 527
. Микроанализ 527
К. Список литературы 527

омные и молекулярные модели 529
А. Список литературы 529

здательства, публикующие литературу по химии 529